

SÉRIE A, N° 1380

N° D'ORDRE :

2245

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul REMY-GENNETÉ

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDRURES ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le ¹⁹ Janvier 1933 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... }
L. HACKSPILL..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1380

N° D'ORDRE :

2245

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul REMY-GENNETÉ

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDRURES ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Janvier 1933 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... }
L. HACKSPILL..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	H. LE CHATELIER.	EMILE PICARD.
		H. LEBESGUE.	RÉMY PERRIER.
		A. FERNBACH.	LÉON BRILLOUIN.
		A. LEDUC.	A. DEREIMS.

Professeurs	{	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		V. AUGER.....	Chimie appliquée.
		P. WINTREBERT...	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
		EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
		N.....	Etude des combustibles.
		L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
		HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.		
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
E. ESCLANGON....	Astronomie.		
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.		
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.		
L. BLARINGHEM...	Botanique.		
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).		
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.		
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).		
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.		
De BROGLIE.....	Théories physiques.		

E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P.C.N.)	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	N.....	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
F. PICARD.....	Zool. (Év. êtres org.)	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	PERES.....	Mécan. des fluides.
M. FRECHET....	Calcul des probab. et phys. math.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique	LAUGIER.....	Physiologie générale.
		TOUSSAINT.....	Technique aéronaut.

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire.... D. TOMBECK



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA FEMME

A MONSIEUR LE PROFESSEUR

GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut.

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur LOUIS HACKSPILL

Hommage de profonde reconnaissance.

RECHERCHES SUR LES HYDRURES ALCALINO-TERREUX

Par PAUL REMY-GENNETÉ

Assistant à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont étudié la dissociation de l'hydrure de calcium et ont trouvé des résultats fort discordants. L'ensemble de leurs travaux met en lumière une difficulté technique signalée, d'ailleurs, par tous les chercheurs : le calcium mis en liberté lors de la dissociation distille facilement et se dépose dans les parties plus froides de l'appareil utilisé ; il s'y combine, à nouveau, à l'hydrogène et les résultats sont ainsi faussés.

Nous avons repris cette étude en cherchant à empêcher la distillation du calcium ; nous y sommes parvenu en employant un tube de fer présentant une paroi mince qui se comporte, au rouge, comme une paroi semi-perméable laissant passer l'hydrogène mais non le calcium (vapeur).

Après avoir étudié la dissociation de l'hydrure de calcium nous pensions faire un travail analogue relatif aux hydrures de baryum et de strontium. Malheureusement, la chauffe prolongée du baryum fondu en présence du fer provoque une attaque de ce dernier et il ne nous a pas été possible

d'obtenir des résultats constants. En désespoir de cause et malgré les données de la littérature peu encourageantes à ce sujet, nous avons essayé le nickel ; le nickel, en effet, jouit de propriétés rappelant celles du fer : dans des conditions de température analogues, il est poreux à l'hydrogène ; en évitant soigneusement de laisser couler le baryum fondu sur la paroi mince, peut-être pourrions-nous obtenir de bons résultats. La fabrication du tube de nickel à paroi mince semi-perméable fut très laborieuse, le nickel se soudant très mal à lui-même. Après divers essais infructueux, nous avons pu réaliser un tube semblant répondre aux conditions d'étanchéité désirées et l'essai fut commencé par l'introduction de l'hydrogène dans l'appareil. A la température du rouge, l'hydrogène passant au travers de la paroi mince devait hydrogéner le baryum enfermé au préalable dans le tube de nickel. Une absence de quelques jours nous a fait différer la chauffe. Grande fut notre surprise, à notre retour, de constater que la pression avait fortement baissé dans l'appareil : d'une part, le tube n'était pas étanche ; d'autre part, le baryum avait absorbé lentement l'hydrogène à la température ordinaire. Ce fait n'ayant, à notre connaissance, jamais été signalé, pour le baryum tout au moins, il nous a paru intéressant de faire, à ce point de vue, une étude des métaux alcalino-terreux, voire du lithium. Ce travail nous a semblé d'autant plus utile que les divers auteurs donnent des indications peu comparables sur la température de début de l'absorption de l'hydrogène par les métaux alcalino-terreux.

Nous avons pu montrer que ces métaux se comportent, vis-à-vis de l'hydrogène, de façon très différente suivant qu'il s'agit d'un métal récemment distillé et conservé à l'abri de tout contact avec l'air ou d'un métal qui a subi superficiellement l'action de l'atmosphère : dans le premier cas, le métal est toujours « actif » ; dans le second cas, le métal est très souvent « inactif ». Cette observation permet

d'éclairer d'un jour nouveau le phénomène de l'absorption ⁽¹⁾ de l'hydrogène par les métaux alcalino-terreux et d'expliquer la diversité des données bibliographiques pour les métaux qui ont subi quelque peu l'action de l'atmosphère.

Etendant le champ de nos investigations, nous avons étudié l'action, à la température ordinaire, sur divers métaux alcalino-terreux, de certains gaz, notamment celle des carbures d'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de l'azote.

Entre temps, nous avons essayé de préparer du baryum au départ de son chlorure par action du carbure de calcium vers 1400°. Pour l'exposé de notre travail, nous distinguerons quatre parties :

PREMIÈRE PARTIE. — Préparation des matières premières.

DEUXIÈME PARTIE. — Etude de la dissociation de l'hydrure de calcium.

TROISIÈME PARTIE. — Contribution à l'étude de l'action de l'hydrogène sur les métaux alcalino-terreux et le lithium : Action de l'hydrogène à froid sur ces métaux.

QUATRIÈME PARTIE. — Action, à la température ordinaire, de certains gaz sur les métaux alcalino-terreux.

*
* *

Le présent travail a été entièrement effectué dans le laboratoire de M. Louis Hackspill, directeur de l'Institut de Chimie et professeur de Chimie Minérale à la Faculté des Sciences de Strasbourg. Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre Maître notre profonde et vive reconnaissance. C'est lui qui nous a donné l'idée de ce travail et la possibilité de l'exécuter. L'intérêt qu'il nous a toujours porté et

(1) Le mot « absorption » est pris ici dans son sens général et non dans son sens restrictif de phénomène purement physique.

les conseils qu'il nous a prodigués nous ont été d'un bien précieux secours.

Nous adressons également nos remerciements au Comité Directeur de la Fondation Edmond de Rothschild pour l'aide matérielle qu'elle nous a fournie en mettant entre nos mains les appareils nécessaires aux recherches à haute température.

Enfin, nous exprimons toute notre gratitude à M. G. Ribaud, professeur de Physique expérimentale à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'amabilité avec laquelle il nous a toujours accueilli, notamment en nous permettant d'utiliser sa puissante installation de chauffage par induction à haute fréquence.

Nous prions Messieurs les Membres de la Commission d'examen d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du jury.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières fondamentales de notre travail sont les métaux alcalino-terreux, calcium, baryum, strontium, ainsi que le lithium.

Une autre matière première importante est l'hydrogène que nous avons dû obtenir pur et sec.

Enfin, nous avons employé quelques matières premières accessoires que nous signalerons ici pour mémoire.

CHAPITRE PREMIER

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX GÉNÉRAUX UTILISÉS POUR LA PRÉPARATION DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET DU LITHIUM

Par préparation d'un métal alcalino-terreux nous entendons ici soit la préparation proprement dite, soit la distillation d'un produit impur pour obtenir le métal pur.

Après maints essais, nous nous sommes rallié pratiquement à un type unique d'appareil qui peut servir (à quelques modifications de détail près) dans tous les cas où la température à réaliser reste inférieure à $1\ 300^{\circ}\text{C}$. Cependant, pour quel-

ques-unes de nos expériences — notamment pour une nouvelle préparation du baryum — nous avons dû atteindre des températures supérieures et nous adresser à des dispositifs différents. Nous décrirons successivement les installations pour moyenne et haute température.

§ 1. — APPAREIL EMPLOYÉ POUR DES TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 1300° C.

Tube à réaction et distillation.

Le dispositif est inspiré de celui décrit par Guntz (1), puis par Botolfsen (2). Le tube à réaction K est un tube en « K-Masse » fourni par la Reichsporzellanmanufaktur de Berlin; cette K-Masse est un matériau excellent qui tient le vide à haute température, même après des chauffes répétées, et qui, de plus, est étanche à l'hydrogène. Le tube a une longueur de 50 cm., un diamètre extérieur de 38 mm., et un diamètre intérieur de 28 mm. (fig. 1). A l'intérieur, est placé un long cylindre de fer C, dont le fond est soudé d'une manière autogène, formant pour le tube de K-Masse chemise protectrice contre l'action des vapeurs de métal alcalino-terreux. Pour éviter la rupture du fond du tube par suite de la dilatation du cylindre protecteur, une bague de fer de diamètre beaucoup plus faible est introduite à la partie inférieure.

Le tube de K-Masse est obturé par un bon bouchon de caoutchouc percé de deux trous; l'un des trous est destiné au tube adducteur relié à la pompe à vide; l'autre permet l'introduction du tube réfrigérant R.

Le réfrigérant est un tube en nickel ou en fer, soudé à sa partie inférieure; il a 12 mm. environ de diamètre extérieur et une longueur telle qu'il descende jusqu'à 1 cm. de l'ouverture du creuset de fer qui contient le mélange réagis-

sant ou le métal à distiller. Par l'axe du réfrigérant passe un tube de verre pour l'arrivée de l'eau ; le départ de l'eau se fait par une branche latérale T. Le réfrigérant est muni d'un disque en fer D qui a pour mission à la fois de le maintenir

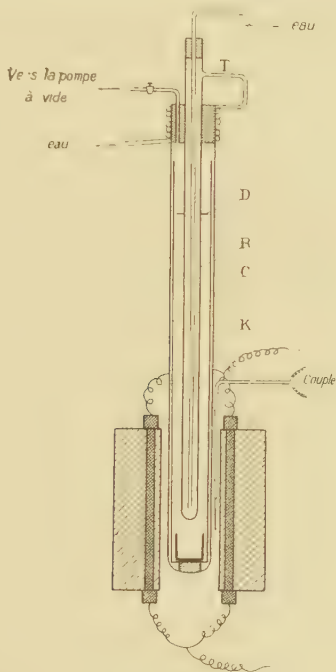


Fig. 1. — Appareil à préparation et distillation des métaux alcalino terreux

dans l'axe du tube à réaction et de protéger le bouchon de caoutchouc contre la chaleur rayonnée par le creuset. Il est bon d'entourer le tube à la hauteur du bouchon d'un serpentín de plomb à circulation d'eau.

Mode de chauffage employé.

Pour obtenir la température désirée plusieurs types de fours ont été utilisés,

1. — *Four à enroulement de nichrome.*

Un four à enroulement de nichrome convient très bien pour la distillation du calcium ; un modèle très commode est celui qui a été décrit par Hackspill et Grandadam (3) ; il est constitué par une spirale de fil de nichrome (métal RNC-3 des Aciéries d'Imphy) de 4 à 5 mm. de section ; cette spirale, obtenue au tour, se maintient dans sa forme à la façon d'un ressort de sommier ; il suffit d'en entourer le tube à réaction et de calorifuger. Le courant de chauffe est fourni par le secondaire d'un transformateur.

Ce four, employé à des températures de 800° à 1 000° C., est pratiquement inusable ; nous l'avons, d'ailleurs, utilisé pour étudier la dissociation de l'hydruure de calcium (Cf. p. 51).

Pour la préparation du baryum selon Guntz, il est nécessaire de maintenir pendant plusieurs heures une température d'environ 1 200° C. ; le point de fusion du nichrome étant aux environs de 1 400° C., il n'est pas prudent de dépasser 1 150° C. ; aussi, avons-nous employé soit un four à baguettes de carborundum, soit le four Heraeus ; ces fours ont l'avantage de pouvoir servir pour les trois métaux alcalino-terreux et pour le lithium.

Depuis, Rinck (4), plus audacieux, a construit un four à enroulement de nichrome noyé dans l'alundum qui lui a servi à préparer du baryum en grande quantité et a fonctionné pendant plus de 200 heures à une température de 1 300° C.

2. — *Four à baguettes de carborundum.*

Il est constitué par quatre baguettes de carborundum d'environ 25 cm. de longueur et 8 à 10 mm. de section montées en parallèle et logées dans des cavités percées dans une brique poreuse cylindrique ; le tout est placé dans une

boîte métallique remplie de kieselgühr. Ce four consomme environ 30 ampères sous 125 volts ; il est particulièrement simple et, si la matière isolante était plus réfractaire, pourrait convenir pour des essais exigeant une température bien supérieure ; les seuls inconvénients sont le prix et l'extrême fragilité des baguettes de carborundum (fig. 1).

3. — *Four à filament de molybdène ou four Heraeus.*

Ce four, construit par la maison Heraeus de Hanau (5), nous a servi pour nos premiers essais de fabrication du baryum par la méthode de Guntz ; il permet de chauffer jusqu'à $1\,450^{\circ}$ - $1\,500^{\circ}$ C. ; nous en parlons ici parce que nous ne l'avons nous-même utilisé qu'aux environs de $1\,300^{\circ}$ C. ; dans ces conditions de fonctionnement les tubes réfractaires du four ne sont pas soumis à trop rude épreuve.

Principe. — La résistance est constituée par un fil de molybdène (P. F. voisin de $2\,250^{\circ}$ C.) ; ce métal, très réfractaire, convient très bien à condition qu'il soit chauffé à l'abri de l'air, car, au rouge, il s'oxyde rapidement et peut même s'enflammer ; une atmosphère réductrice doit donc entourer constamment le filament pendant la chauffe. Le constructeur préconise l'emploi d'alcool méthylique vaporisé par un préchauffage ; mais, vu la disposition de l'appareil, le four ne peut ainsi fonctionner qu'en position horizontale ; si l'on doit l'employer verticalement, on choisit l'hydrogène comme gaz réducteur de protection.

Avantages. — Le four Heraeus permet d'obtenir une montée régulière de la température jusque vers $1\,500^{\circ}$ C., température atteinte en deux heures et demie environ.

Inconvénients. — 1^o L'originalité du four qui consiste en l'emploi d'une atmosphère protectrice est aussi un de ses grands inconvénients :

a) Si l'on opère avec le four en position horizontale et si l'on a recours à l'alcool méthylique, on arrive facilement à régler le débit de l'alcool pour que la petite flamme témoin brûle convenablement; mais, l'atmosphère du laboratoire est insupportable; il est presque impossible de rester près de l'appareil.

b) dans le cas du fonctionnement en position verticale, — cas de nos essais —, il faut employer l'hydrogène; ce gaz n'a pas le désavantage de l'alcool méthylique puisqu'il est inodore; par contre, une grande surveillance s'impose: l'appareil, étant loin d'avoir une étanchéité parfaite, exige une grande consommation d'hydrogène; de plus, il y a, par suite d'une aspiration d'air, formation d'une assez grande quantité d'eau qui se condense à la sortie et éteint souvent la flamme témoin (1).

2° Le four n'est pas suffisamment calorifugé.

Au demeurant, ce mode de chauffage reste très intéressant quand il s'agit d'atteindre 1450 à 1500° C. (2). Pour la zone de température immédiatement inférieure, nous lui préférons soit le four à carborundum, soit le four Rinck à enroulement de nichrome.

Mesure de la température.

Dans cet appareil, quel que soit le mode de chauffage choisi, la température est toujours mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique. On emploie un couple platine-platine rhodié quand on opère aux hautes températures; un couple en nichrome ATE-BTE (allages des Aciéries d'Imphy) pour les températures moyennes. La soudure chaude du couple est placée dans le four contre le tube à réaction et distillation, au niveau du creuset de fer; il y a bien une différence de température entre l'intérieur du creuset et l'exté-

(1) Il est bon de colorer la flamme trop peu visible de l'hydrogène au moyen d'un sel de sodium.

(2) Ces dernières années, dans le laboratoire de M. Ribaud (5 bis), a été construit un four à filament de molybdène chauffé en atmosphère d'hydrogène; ce four fonctionne de façon tout à fait satisfaisante.

rieur du tube; mais, comme il ne s'agit pas ici de mesures précises de la température, il n'y a pas lieu d'en tenir grand compte. Un galvanomètre, relié au couple, avec ou sans résistance additionnelle, est gradué en températures en prenant comme points fixes les points d'ébullition de l'eau, du naphthalène et du soufre et le point de fusion du chlorure de sodium.

Appareils à faire le vide.

Le vide est réalisé au moyen d'une pompe en pyrex Dunoyer à vapeur de mercure, le vide préliminaire étant fait avec une pompe américaine à huile Cenco; cette dernière pompe, neuve, donne le 1/1 000 de mm.; usagée, elle donne toujours un vide préliminaire suffisant.

De plus, nous avons toujours adjoint à la pompe Dunoyer une pompe à chute de Sprengel qui a l'avantage de montrer immédiatement s'il y a un dégagement gazeux et de permettre, éventuellement, de recueillir les gaz et de les analyser.

La pompe Sprengel est montée avec tous les dispositifs connus pour obtenir le rendement maximum: remontage automatique du mercure; filtration de l'air; filtration du mercure; pièges à air; manomètre servant de trop-plein à la chute en cas d'arrivée trop rapide du mercure en B (fig. 2). A l'usage cependant, nous avons introduit deux nouveaux perfectionnements accessoires:

Dispositif de sécurité. — Quand le débit du mercure n'est pas bien réglé, il peut arriver que le mercure s'accumule dans le tube AB et dans les pièges à air; le niveau de la cuve C baisse et l'orifice O n'étant plus recouvert, il y a brusque rentrée d'air et projection de mercure dans tout l'appareil. Pour éviter cet accident, nous ajoutons au tube AB un trop-plein qui déverse l'excès éventuel de mercure dans la cuve C.

Ce dispositif rend particulièrement service quand la trompe à chute est actionnée au moyen d'une trompe à eau et que la canalisation d'eau est sujette à des variations de pression qui exigeraient une surveillance continuelle du réglage et il a l'avantage de réduire au minimum la quan-

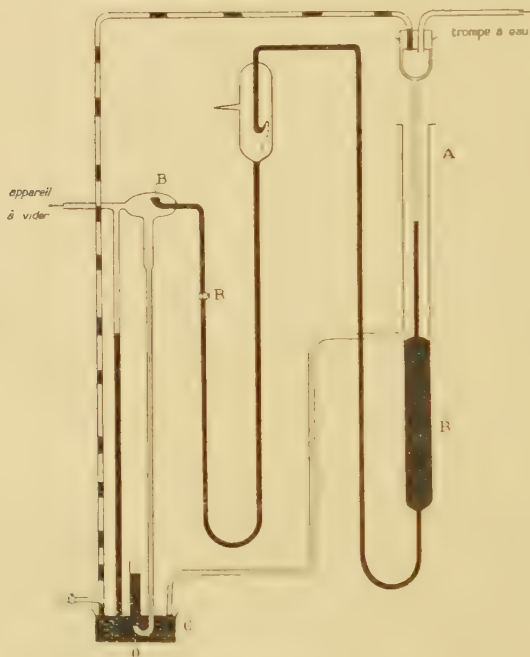


Fig. 2. — Pompe Sprengel modifiée.

tité de mercure nécessaire au fonctionnement de la pompe à chute. Il n'y a plus de réglage à faire : on ouvre la trompe à eau au maximum ; si le débit du mercure est trop fort, le trop-plein fonctionne.

Dispositif d'arrêt. — Quand on recueille les gaz pour une analyse, on n'a souvent pas prévu un dégagement qui produit un volume gazeux supérieur à celui de l'éprouvette

placée en O; pour changer l'éprouvette, quand elle est pleine, il faut arrêter momentanément la chute du mercure; or, cet arrêt est loin d'être instantané quand on arrête la communication avec la trompe à eau; aussi, avons-nous ajouté le robinet R qu'il suffit de fermer pendant le temps de la manipulation sus-indiquée.

Mesure de la pression.

La pression, lors de la préparation ou de la distillation des métaux alcalino-terreux, est contrôlée au moyen d'un petit manomètre à mercure en forme d'U dont une des branches est fermée et au moyen, pour les faibles pressions, d'une jauge de Mac Leod; cette dernière est en pyrex afin d'augmenter sa solidité (la même nous a servi pendant plus de 8 ans).

§ II. — APPAREILS EMPLOYÉS

POUR DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 1300° C.

Dans certains cas, nous avons dû opérer à des températures supérieures à 1300° C.; pour atteindre cette zone de température, nous aurions fort bien pu employer le dispositif décrit au paragraphe premier en chauffant au moyen du four Heraeus; mais, lors des recherches en question (cf. pp. 22 et s.), nous n'avions pas encore de four Heraeus à notre disposition; nous nous sommes servi du four Chaudron et Garvin et du four Ribaud.

1. — *Four Chaudron et Garvin.*

Ce four est trop connu pour que nous le décrivions (6); rappelons seulement qu'il est essentiellement constitué par une spirale chauffante en graphite placée dans le vide obtenu par une pompe rotative à huile à grand débit; il permet de chauffer jusqu'à 1800-2000° C.

Modification introduite. — Nous avons remplacé le couvercle rodé en bronze muni de la glace de visée par un couvercle portant un tube de fer descendant dans l'intérieur du four et formant réfrigérant; l'extrémité inférieure de ce réfrigérant aboutit près de l'ouverture du creuset réfractaire.

Courant de chauffe. — Le courant de chauffe est fourni par un transformateur de 2 kilowatts pouvant donner au secondaire de 9 à 37 volts (Primaire : 125 volts).

Mesure de la température. — La température est mesurée de façon approximative de la manière suivante :

Un premier essai, à blanc, est fait avec le four muni de sa glace de visée; au-dessus, un prisme à réflexion totale renvoie l'image du four dans un pyromètre optique; nous utilisons un pyromètre optique de « The Cambridge and Paul Instrument Co » : c'est un appareil à filament disparaissant, type industriel; il a l'inconvénient de donner une image un peu petite dans le cas des fours de laboratoire; aussi, devons-nous le placer très près du four; il y a lieu de tenir compte de la correction due à l'interposition d'une glace et d'un prisme; on chauffe en notant bien exactement les conditions : différence de potentiel; intensité en fonction du temps.

On procède ensuite à l'essai réel en substituant à la glace de visée le couvercle à réfrigérant; on chauffe exactement dans les mêmes conditions; on a donc sensiblement la même température que dans le premier cas; il y a cependant une erreur introduite par le refroidissement apporté par la circulation d'eau dans le réfrigérant.

Pompe à vide. — La pompe à vide employée est une pompe Pilon double à grand débit; une pompe ordinaire ne permettrait pas d'obtenir un vide suffisant; la présence de graphite et d'enveloppes réfractaires développe, en effet, lors de la chauffe, un dégagement abondant de gaz qu'il faut évacuer rapidement. La pompe Pilon peut donner, dans

de bonnes conditions, une pression de 1/10 000 de mm.; avec le four Chaudron, même avec cette pompe puissante, il est difficile d'atteindre des pressions inférieures au millimètre de mercure à 1 300° C.

2. — *Four Ribaud (Four à induction à haute fréquence).*

Rappel du principe. — Le four à induction à haute fréquence comprend un enroulement métallique à l'intérieur duquel on dispose une substance conductrice de l'électricité (en l'espèce, du graphite); si l'enroulement est parcouru par des courants de haute fréquence la substance devient le siège de courants de Foucault qui l'échauffent.

Les courants de haute fréquence nécessaires sont produits par une installation à éclateur tournant qu'on trouvera décrite dans les publications de Ribaud (7).

Dispositif du four proprement dit. — Après divers essais (cloche en pyrex reposant sur un plateau de verre rodé, cloche en quartz fibreux), nous nous sommes arrêté finalement à une cloche en quartz d'aspect poli et vernissé de 46 cm. de hauteur et 11 cm. de diamètre extérieur terminée par une tubulure de 6 cm. de hauteur et 5 cm. de diamètre intérieur (fig. 3); à sa partie inférieure, la cloche porte un rebord plat de 17 mm. rodé sur un plateau en bronze P parfaitement dressé; ce plateau est creux et est refroidi par une circulation d'eau; un tube de cuivre T relié à la pompe à vide le traverse.

La tubulure supérieure porte un bouchon de caoutchouc muni d'un réfrigérant en fer R (longueur: 41 cm.; diamètre: 15,5 mm.).

Un creuset en graphite C (hauteur: 62 mm.; diamètre extérieur: 60) repose sur un support en alundum et est entouré d'enveloppes réfractaires.

A l'extérieur de la cloche, on dispose, à la hauteur conve-

nable, l'enroulement inducteur E, formé de tube de cuivre rouge de 1/2 mm. d'épaisseur et 6 mm. de diamètre extérieur; ce tube est aplati, ainsi que le conseille Ribaud, et est parcouru par un courant d'eau. L'ensemble de la spirale inductrice est noyé dans de l'amiante préalablement mouillée et réduite en pâte.

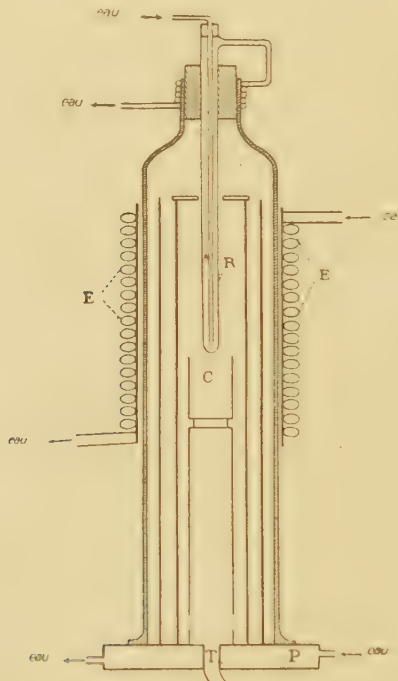


Fig. 3. — Dispositif de chauffe dans le vide pour four à induction à haute fréquence.

Pompe à vide — Nous employons une pompe Siemens, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Volume pompé par minute : 70 litres.

Vide obtenu avec cette pompe dans un appareil en verre : 0,05 mm.

Jamais, on n'obtient une pression aussi réduite dans le four à induction à cause des gaz expulsés par le graphite et les enveloppes réfractaires.

Mesure de la température. — La mesure de la température se fait dans des conditions tout à fait analogues à celles indiquées pour le four Chaudron et Garvin (p. 14) ; pour l'essai à blanc, le bouchon à réfrigérant est remplacé par un bouchon de caoutchouc traversé par un gros tube de verre sur lequel on mastique, au moyen de picéine, une glace de visée.

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE LA PRÉPARATION ⁽¹⁾ DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET DU LITHIUM

I. — Calcium.

Le point de départ est toujours le calcium industriel provenant de la Société d'Electrochimie. Ce métal est purifié par distillation fractionnée dans le vide.

L'appareil employé est celui qui a été décrit page 6; le tube à distillation est chauffé, soit dans le four à enroulement de nichrome (p. 8), soit dans le four à baguettes de carborundum (p. 8); le calcium industriel est placé dans le creuset en fer et le métal distillé est recueilli sur le réfrigérant.

La distillation a toujours été faite en deux fois : dans une première phase, on chauffe longtemps dans le vide à une température voisine de 600° C.; les premières portions de métal qui distillent sont constituées par les traces de métaux alcalins qui souillent le produit; on laisse refroidir tout en continuant à faire le vide; on ouvre, enlève le dépôt (qui est éliminé); dans une deuxième phase, on effectue la distillation proprement dite de 800 à 1000° C. pour obtenir le calcium pur exempt de métaux alcalins; on a ainsi séparé les distillats de tête et de queue; ce dernier forme le résidu du creuset; c'est un mélange d'oxyde, nitrure et métaux lourds.

(1) Le mot « Préparation » est pris dans le sens général indiqué page 5.

Cette méthode permet d'obtenir un métal très pur, comme l'ont montré Guntz et Bassett (8), puis, von Antropoff et Falk (9) : le calcium titre toujours plus de 99 o/o. Il ne faudrait pas croire, cependant, que l'on obtienne toujours un métal d'aspect physique identique ; il y a lieu de remarquer, en effet, ainsi que l'ont signalé Guntz et Bassett (8), et surtout Dafert et Micklaur (10), l'influence considérable des conditions opératoires ; les principaux facteurs qui interviennent sont : la température de chauffe, la rapidité de la chauffe, la distance du réfrigérant par rapport au creuset, la température de ce même réfrigérant.

En résumé, on peut dire que le métal obtenu par chauffe *rapide* de 950 à 1000° C. est compact ; au contraire, celui qui distille *lentement* à une température maintenue vers 850° est beaucoup plus ténu et peut même s'enflammer à l'ouverture du tube ; de plus, le métal recueilli sur un tube de fer très fortement refroidi est beaucoup plus divisé que le calcium condensé à une température plus élevée (1).

Au point de vue pratique, on comprend qu'on ne soit pas absolument maître du résultat et même qu'on obtienne, dans une distillation, à la fois, du métal compact et du métal divisé (en particulier, l'état de condensation est différent à la partie inférieure et à la partie supérieure du réfrigérant).

Conservation du métal. — Avant d'ouvrir l'appareil, il est bon pour éviter l'inflammation de la fraction très divisée du distillat, d'y introduire du gaz carbonique sec ; on détache facilement la masse de calcium condensé à l'extrémité du réfrigérant et on conserve le métal dans une atmosphère de gaz carbonique sec qui ne semble pas agir de façon sensible sur le calcium, ainsi que l'a observé Rinck (11).

(1) Pour obtenir un métal compact, Guntz conseille de laisser s'écouler l'eau du réfrigérant très faiblement, de façon qu'elle sorte tiède de l'ajutage abducteur.

N. B. — Pour l'intelligence de la deuxième partie de notre travail et pour chiffrer l'ordre de grandeur de la volatilité du calcium, rappelons, d'après Pilling (12), la valeur de la pression de vapeur du calcium en fonction de la température dans la zone de température qui nous intéresse (tableau I : nous indiquons également le point de fusion du calcium déterminé récemment par Rinck (12).

TABLEAU I

*Pression de vapeur du calcium
en fonction de la température (d'après Pilling).*

Températures	Pression en mm. de mercure
700° C.	0,19
800° C.	1,8
900° C.	10,6
1 000° C.	47,2

Point de fusion du calcium (d'après Rinck) : 848° C.

II. — Baryum.

Le baryum métallique n'est pas un produit industriel ; il convient donc de le préparer au laboratoire.

§ 1. — HISTORIQUE

Le baryum a été isolé pour la première fois par Guntz par calcination ménagée de l'amalgame de baryum dans le vide (13) ; Guntz l'a obtenu ensuite par action de l'hydrogène sur l'amalgame de baryum et dissociation dans le vide de l'hydruure obtenu (14) ; mais, ces procédés ne sont pas devenus classiques et c'est la troisième méthode Guntz qui est réellement la plus pratique : action, dans le vide, de l'aluminium sur la baryte anhydre (15) ; on mélange l'oxyde de baryum en poudre avec 1/10^e de son poids d'aluminium en

petits grains et on chauffe à 1100° C. dans le vide; l'aluminium réagit sur la baryte grâce à la formation d'un sous-oxyde; il se produit un équilibre entre l'aluminium et le baryum; mais, dans les conditions expérimentales, l'aluminium n'étant pas volatil, le baryum ira se condenser seul sur le tube froid et l'on obtient le métal cristallisé, à cassure d'un éclat blanc d'argent; c'est du baryum pur que l'on peut détacher facilement.

Bien que nous ayons obtenu du baryum au départ de son chlorure (voir plus loin p. 22), c'est cependant, pour les raisons que nous verrons, toujours à la méthode Guntz que nous nous sommes adressé pour obtenir notre matière première (le baryum métallique).

§ 2. — PROCÉDÉ GUNTZ. — MODE OPÉRATOIRE.

La préparation se fait dans l'appareil décrit page 6 chauffé, soit au four Heraeus, soit au four à baguettes de carborundum. Le creuset en fer contient le mélange réagissant; la baryte utilisée est de la baryte « anhydre purifiée Poulenc » dont voici la composition moyenne :

Oxyde de baryum	96,5
Oxyde de calcium	0,2
Oxyde de strontium.	< 0,1
Sulfure de fer et insoluble.	3,2

50 g. de ce produit sont rapidement pulvérisés et mélangés, dans un mortier bien sec, avec 5 g. d'aluminium en grains tels que ceux que l'on emploie pour l'aluminothermie; on chauffe vers 1200° C. tout en faisant le vide; la chauffe est prolongée pendant environ 5 heures et on laisse refroidir, la pompe à vide continuant à fonctionner.

Il y a lieu de prendre quelques précautions relatives à l'ouverture du four : comme le signale Guntz, le baryum

condensé à l'état pulvérulent sur les parois du tube et sur la partie supérieure du réfrigérant prend souvent feu spontanément au contact de l'air humide et presque toujours lorsqu'on essaye de le détacher avec un corps dur; pour éviter cet accident qui peut amener la perte de tout le métal préparé, Guntz conseille l'introduction de CO_2 sec dans l'appareil (comme nous l'avons dit plus haut pour le calcium) ⁽¹⁾ dans lequel le baryum resterait inaltéré (16); nous verrons (p. 148) que ce dernier point n'est pas tout à fait exact; il y a, en réalité, une attaque superficielle du métal par le gaz carbonique dès la température ordinaire; il serait donc préférable d'employer comme gaz inerte l'argon ainsi que l'a fait Rinck (17); cependant, dans la plupart des cas, on peut se contenter du gaz carbonique et conserver le baryum dans une atmosphère de ce gaz.

Purification. — Naturellement, le baryum de Guntz est distillé à nouveau dans le même appareil, de façon à le purifier; cette distillation est faite avec les précautions indiquées pour le calcium: élimination des distillats de tête et de queue, etc. (cf. p. 18); des remarques analogues à celles faites au sujet de la condensation du calcium sont valables pour le baryum ⁽²⁾.

§ 3. — PRÉPARATION DU BARYUM PAR ACTION DE SON CHLORURE SUR LE CARBURE DE CALCIUM

INTRODUCTION

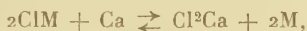
Divers travaux sur les métaux alcalins, notamment ceux de Hackspill et Grandadam (18) et de Hackspill et Pinck (19), nous ont incité à rechercher, d'une façon un peu analogue,

(1) Cette précaution est bien plus nécessaire dans le cas du baryum qui a plus de tendance à s'enflammer que le calcium.

(2) Le point de fusion du baryum est, d'après les déterminations de Rinck (17); $710^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$.

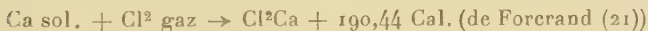
de nouvelles préparations du baryum. Nous avons essayé, entre autres choses, la décomposition dans le vide du ferrocyanure de baryum, l'action, également dans le vide, du sulfate de baryum sur le fer ; nous avons fait ces expériences au four à induction à haute fréquence afin d'être certain d'atteindre une température suffisante. Nous devons dire que les résultats ne sont pas suffisamment nets pour être considérés comme positifs.

Les travaux antérieurs de Hackspill nous ont inspiré une nouvelle tentative : Hackspill a montré (20) que, si l'on traite, dans le vide, à température convenable, un chlorure alcalin par du calcium, on peut obtenir la réaction :



M étant un métal alcalin. Si l'on met un excès de calcium et si l'on chasse M dès qu'il est mis en liberté (M étant volatil, on le condense sur un tube froid), on peut arriver à avoir la réaction suivant la flèche supérieure avec un bon rendement.

La même réaction, appliquée au baryum, ne semble pas intéressante : en premier lieu, le chlorure de calcium et le chlorure de baryum ont sensiblement les mêmes chaleurs de formation avec, même, une petite plus-value en faveur du chlorure de baryum :

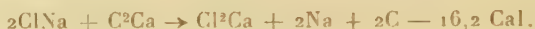


Ce fait n'a, d'ailleurs, pas grande importance : la réaction précitée d'Hackspill avec les chlorures alcalins est elle-même légèrement endothermique.

Mais, d'autre part, la volatilité du calcium est supérieure à celle du baryum ; donc, en supposant l'existence d'une réaction partielle, nous volatiliserons une quantité de calcium considérable relativement à celle du baryum condensé.

(1) THOMSEN (22) indique, 194,25 Cal.,

Par contre, le procédé Hackspill et Staehling (23) pourrait indiquer une voie à suivre : ces auteurs ont montré que, dans le cas des métaux alcalins, on peut remplacer le calcium par le carbure de calcium ; on a, vers 800° C., avec un vide poussé :



Cette réaction peut s'expliquer par une dissociation partielle du carbure de calcium ; cette dissociation a été étudiée par de nombreux auteurs (Bibliographie : Index, référence (24)) ; d'après l'ensemble des travaux, parmi lesquels nous mentionnerons ceux de Botolfsen, exécutés au laboratoire de M. le professeur Hackspill, cette dissociation semble indiscutable ; elle serait, d'ailleurs, favorisée par différents facteurs, tels que l'état de division du carbure, les conditions de chauffe (Briner et Kuhne) et elle serait accélérée par la présence de sels : fluorure de calcium, chlorure de calcium, chlorure de sodium (Erlwein, Warth et Beutner).

Etendant au cas du baryum, nous avons chauffé du carbure de calcium avec du chlorure de baryum ; à condition d'atteindre une température suffisamment élevée pour que, d'une part, il y ait suffisamment de carbure de calcium dissocié et que d'autre part, le baryum soit très volatil, le « calcium naissant » réagira peut-être et le baryum, mis en liberté, sera volatilisé avant de se combiner au carbone ; le carbure de baryum est, lui-même, dissociable, comme l'ont signalé Gin et Leleux (bien que des mesures à ce sujet n'aient pas été faites, à notre connaissance) (25). En tout cas, nous sommes ici dans des conditions favorables pour accélérer la décomposition du carbure de calcium puisque le sel qui peut se former est du chlorure de calcium ; en fait, nos essais ont été positifs.

Réalisation du procédé.

Nous sommes parti de l'hydrate Cl^2Ba , $2\text{H}^2\text{O}$ rendu anhydre ; pour ce faire, il faut le chauffer, mais, pour éviter la perte de gaz chlorhydrique et la formation d'oxychlorure, on ajoute, comme l'a préconisé Rose (26), du chlorure d'ammonium qui, en se dissociant, fournit une atmosphère de gaz chlorhydrique ; l'hydrate perd déjà son eau à 121° , mais pour une déshydratation complète, il est nécessaire de chauffer à plus haute température ; nous avons atteint la fusion du sel anhydre (soit les environs de 1000° C. (1)). Le chlorure anhydre est finement pulvérisé.

D'autre part, un gros morceau bien propre de carbure de calcium est également pulvérisé d'abord dans un mortier en fer, puis dans un broyeur à boulets ; les deux produits sont intimement mélangés. Nous avons pris un grand excès de carbure de calcium (2), soit :

10 g. de C^2Ca pour 17 g. de Cl^2Ba .

(Proportions théoriques : 10 g. de C^2Ca pour 32 g. de Cl^2Ba).

Le mélange est pastillé et introduit dans le creuset en magnésie du four Chaudron ; ce dernier a été muni d'un réfrigérant (voir page 14) ; après une chauffe aux environs de 1400° C. (température mesurée comme il a été dit p. 14), nous avons obtenu un dépôt dur, métallique, sur le tube froid ; au moment de l'ouverture, une partie du produit a pris feu ; ce phénomène s'est produit à chaque essai si bien que nous n'avons pu peser le dépôt obtenu ; ce dépôt est bien du métal, partiellement oxydé et carburé, d'ailleurs, parce que le vide réalisé n'est pas suffisamment poussé ; mais il donne par l'eau un dégagement d'hydrogène et les réactions du baryum ;

(1) Point de fusion : 960° (RUFF et PLATO, 1903).

(2) Il ne faut pas oublier que le carbure de calcium industriel n'est guère qu'à 80 o/o.

nous avons dosé le calcium qui atteint une teneur de 5 0/0 environ.

Quant au creuset, il contient, comme résidu, une masse spongieuse, noire ; après attaque à l'acide chlorhydrique, nous avons mis en évidence du carbone libre représentant 2,3 0/0 de la masse résiduaire ; ce chiffre ne signifie, d'ailleurs, pas grand' chose puisque la réaction est loin d'être totale ; le grand dégagement d'acétylène au moment de l'attaque en est la preuve.

Il s'ensuit donc que la réaction :



est réalisable ; pour en augmenter le rendement, il faut élever la température ; cependant, ce faisant, on risque d'augmenter la proportion de calcium ; d'autre part, il faut signaler que plus on élève la température, plus on perd de chlorure de baryum qui échappe à la réaction par volatilité.

N. B. — Il y a lieu de remarquer que Guntz (27), qui avait préparé du baryum par action du calcium sur la baryte anhydre, obtenait également un métal souillé de calcium ; en augmentant la proportion d'oxyde de baryum, il recueillait un métal ne renfermant plus que des traces de calcium décelables seulement à l'oxalate d'ammonium ; il préconisait de faire passer la vapeur de calcium sur une colonne de baryte. Dans le cas qui nous intéresse la volatilité du chlorure de baryum est un obstacle qui ne semble pas permettre d'augmenter beaucoup le rendement dans un sens analogue.

Essai au four à induction à haute fréquence. — Afin d'opérer sur des quantités plus importantes de produits, nous avons pensé utiliser le four à induction Ribaud (dispositif décrit p. 15) ; nous avons préparé 240 g. d'un mélange contenant 150 g. de Cl^2Ba anhydre et 90 g. de C^2Ca . De ce mélange nous avons prélevé 97 g. qui ont été pastillés. Le dépôt obtenu n'était pas beau : le baryum est trop altérable pour pouvoir être obtenu propre avec le vide que nous avons

pu réaliser. Nous avons essayé de faire une chauffe préalable du four afin d'en expulser les gaz occlus aussi bien que possible; au refroidissement, nous avons introduit de l'argon dans l'appareil; le résultat n'a pas été sensiblement amélioré; les traces d'oxyde de carbone qui peuvent se former au contact du graphite suffisent en effet à carburer le baryum; de plus, la volatilisation du chlorure est plus intense qu'au four Chaudron parce que nous avons atteint une température supérieure.

Remarque sur le carbone libre du résidu. — Hackspill et Stahling (*loc. cit.*) ont proposé d'employer le charbon, sous-produit de leur fabrication de métaux alcalins, comme noir de fumée; il n'y a pas de raison pour que le carbone divisé qui reste dans notre creuset ne puisse remplir un rôle identique; en fait, nous avons vérifié que ce noir décolore l'indigo; son pouvoir décolorant, déterminé par colorimétrie, ne le place pas, à vrai dire, parmi les bons charbons décolorants; mais, on sait qu'il suffit de faire varier les conditions de chauffe pour améliorer les qualités de ce sous-produit.

En résumé, on peut obtenir du baryum au départ de son chlorure et du carbure de calcium, matières premières très faciles à se procurer; le baryum condensé doit être soigneusement redistillé pour éliminer le calcium; l'amélioration du rendement devrait plutôt être recherché dans une prolongation de durée de la chauffe aux environs de 1400° C. que dans une élévation de la température; pour ces deux raisons (température assez élevée et présence du calcium dans le distillat), le procédé Guntz est à préférer.

III. — Strontium.

Comme le baryum, le strontium doit être préparé au laboratoire; la méthode que nous avons employée est celle de Guntz et Galliot (28): action de l'aluminium sur la strontiane anhydre. L'appareil est le même que dans le cas du baryum.

Après la chauffe, on peut introduire un gaz inerte par exemple de l'argon : le gaz carbonique attaque superficiellement le métal (Voir p. 155).

On termine par une distillation fractionnée en deux phases comme nous l'avons dit pour le calcium et le baryum.

IV. — Lithium.

Dans les essais avec le lithium nous avons utilisé du lithium industriel obligeamment fourni par la « Metallgesellschaft » (1); ce métal peut être considéré comme très pur (plus de 99 o/o); le poids atomique du lithium a été, en effet, vérifié sur ce produit au laboratoire : une certaine quantité de lithine a été transformée en chlorure qu'on pèse après calcination; sur ce poids connu de chlorure de lithium on fait un dosage de chlore : le poids atomique du lithium étant très faible, on peut se rendre facilement compte du degré de pureté; Lauffenburger a trouvé $\text{Li} = 7,03$ (29).

Ce lithium a été redistillé en deux fois afin d'éliminer les métaux plus volatils et de ne recueillir le distillat qu'à la seconde phase de l'opération (cf. calcium et baryum).

(1) Nous profitons de l'occasion qui nous est donnée pour remercier bien vivement cette Société.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET DU LITHIUM A L'ÉTAT TRÈS DIVISÉ (PAR DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DES AZOTURES CORRESPONDANTS)

INTRODUCTION

Dans les troisième et quatrième parties de notre travail, nous avons eu besoin de métal alcalino-terreux à l'état très divisé. Nous avons vu (p. 19) que la température de condensation du métal peut, à ce point de vue, modifier beaucoup les propriétés du distillat; nous avons, cependant, utilisé une autre préparation qui, si elle ne fournit pas du métal pur, a l'avantage de procurer une surface métallique extrêmement tenue par un processus très rapide et très simple : la décomposition explosive, dans le vide, des azotures ⁽¹⁾ alcalino-terreux; la réaction peut ainsi se formuler :



M étant un métal alcalino-terreux quelconque (ou du lithium; dans ce dernier cas, il faut écrire N^3Li puisque Li est monovalent). Cette réaction est, en réalité, beaucoup plus complexe et le rendement en métal libre est mauvais; on a généralement un métal souillé de nitrure; néanmoins, le métal peut être employé à certaines réactions.

⁽¹⁾ Pour désigner les sels de l'acide azothydrique nous avons abandonné l'ancien terme azohydrate et adopté celui d'azoture, réservant l'appellation de nitrure aux composés tels que N^2Ca^3 .

Préparation des azotures alcalino-terreux.

Principe. — Nous nous sommes inspiré des méthodes de préparation de l'acide azothydrique et des azotures alcalino-terreux indiquées par Dennis et Browne (30), Curtius et Risson (31), Dennis et Benedict (32) : On traite l'azoture de sodium N^3Na par l'acide sulfurique 1 et on distille; l'acide azothydrique ($P. E. = 37^\circ C.$) est condensé au moyen d'un réfrigérant et coule dans de l'eau de baryte, de chaux ou de strontiane, ou dans de la lithine qu'on sature. On évapore dans le vide le sel obtenu, en présence d'acide sulfurique.

La réaction de préparation de N^3H est :



L'appareil est fort simple : un ballon à distillation d'environ 250 cm³ muni d'un tube à brome; le tube abducteur traverse un réfrigérant et l'acide s'écoule dans un bécber contenant la base.

La matière première est de l'azoture de sodium provenant des établissements Raschig; il titre, à l'analyse, 99,3 0/0 de N^3Na (1). Pour la neutralisation de la base nous opérons de la façon suivante : afin d'éviter de trop diluer le sel, les bases alcalino-terreuses étant assez peu solubles, nous avons fait, non une solution, mais une bouillie épaisse de ces bases (surtout dans le cas de la baryte et de la strontiane); cette bouillie est séparée en deux parties : après saturation par l'acide azothydrique de l'une des fractions, on ajoute une goutte de phénolphthaléine et on ramène à réaction légèrement alcaline; puis on revient en arrière avec de l'acide jusqu'à disparition de la coloration rouge; on met à évaporer le sel dans un bon siccateur contenant de l'acide sulfurique; on fait le vide à la trompe à eau; en peu de temps, des cristaux apparaissent; on obtient l'azoture sec.

(1) L'azoture est précipité à l'état d'azoture d'argent N^3Ag , puis ce précipité est transformé en $ClAg$ (Méthode Dennis et Isham (33)).

Les azotures sont des sels incolores et plus ou moins déliquescents (35) et (36).

Remarque I. — Il faut préparer les azotures sous une hotte bien ventilée; les vapeurs d'acide azothydrique sont, en effet, très toxiques (étourdissements, battements de cœur, maux de tête et même paralysie du cœur et des poumons).

Remarque II. — Au cours de la préparation de l'acide azothydrique, nous avons eu l'occasion de constater que cet acide semble beaucoup plus facile à hydrolyser qu'on ne le signale dans la littérature : Lœw (34) a indiqué la réaction :



qui se passe en présence de catalyseurs comme la mousse de platine, certaines algues, l'acide sulfurique concentré; or, nous avons pu vérifier qu'une goutte d'acide azothydrique déposée sur du papier de tournesol rougit ce papier; mais, quelques minutes après, la tache passe au bleu par suite de la formation d'ammoniaque.

Décomposition explosive des azotures.

Les azotures alcalino-terreux et l'azoture de lithium participent aux propriétés explosives de l'acide azothydrique. Chauffés à température suffisante, tous se décomposent en détonant; le métal est généralement libéré et l'azote se dégage (37). D'après Wöhler et Martin (38), les températures de détonation des quatre azotures seraient :

N ⁶ Ba.		152° C.
N ⁶ Ca.		158° C.
N ⁶ Sr.		169° C.
N ³ Li.		245° C.

En réalité, la décomposition est bien plus complexe; car, d'une part, une partie de l'azote libéré agit sur la surface métallique et d'autre part, suivant les conditions dans les-

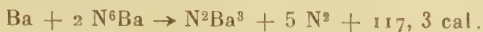
quelles on chauffe on a des rendements en métal très différents. La décomposition de l'azoture de baryum, en particulier, a fait l'objet de nombreux travaux : Curtius, le premier l'a constatée (39) ; depuis, il faut signaler les recherches de Tiede (40), Hitch (41), Roth et Muller (42), Wöhler et Martin (43) et surtout Günther, Andreev et Ringbom (44) ; la décomposition de l'azoture de baryum dépend, selon ces



Fig. 4. — Préparation de métal alcalino-terreux divisé par décomposition explosive des azotures.

derniers auteurs, d'un grand nombre de facteurs : l'azoture de baryum explose, soit au choc, soit sous l'effet de la température vers 220° C. dans le vide : il y a toujours formation de nitrure mais la quantité de nitrure formée varie suivant que la chauffe est brutale et instantanée ou, au contraire, lente et progressive ; elle diffère peu si l'on évacue l'azote au fur et à mesure de son dégagement ou si l'on ne fait pas le

vide continuellement pendant l'explosion ; la formation de nitrure, d'ailleurs, ne serait pas due à l'action de l'azote sur le baryum, mais à celle du baryum sur l'azoture :



Quoi qu'il en soit, la conclusion de cette étude bibliographique, pour le but qui nous intéresse, est qu'il faut décomposer brutalement le produit ; dans les meilleures conditions, on peut arriver à 16 et même 8 o/o seulement de l'azoture transformé en nitrure.

Dispositif et mode opératoire employés. — Nous avons toujours employé un petit ballon de 200 cm³ environ du modèle utilisé pour les distillations fractionnées (ballon avec tube latéral incliné) ; au tube latéral on soude un robinet ; après introduction du sel (quelques décigrammes seulement), on scelle le col du ballon ; on a eu soin de mettre dans le tube abducteur, avant le robinet, un tampon de coton de verre pour arrêter les projections de métal lors de l'explosion ; le ballon est relié, d'une part à la pompe à vide, d'autre part à un manomètre à mercure en U (Fig. 4 et photographie planche I).

Après avoir fait le vide sur le sel, on chauffe au chalumeau l'azoture en un point ; l'explosion se produit quelquefois avec flamme et le ballon se tapisse d'un enduit noir qui est le métal plus ou moins souillé de nitrure. On a ainsi une petite quantité de métal sur une très grande surface.

CHAPITRE IV

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR LA PRÉPARATION D'HYDROGÈNE PUR ET SEC

L'hydrogène employé est de l'hydrogène industriel électrolytique. Ce gaz contient toujours de l'oxygène dont il doit être préalablement dépouillé.

Des analyses, faites au moyen d'une solution alcaline d'hydrosulfite, ont montré que l'hydrogène utilisé contient de 0,6 à 0,7 o/o d'oxygène.

Principe de la purification.

Le principe de la purification est celui qui a été indiqué par Sainte-Claire Deville : passage du gaz sur du cuivre chauffé au rouge ; puis, élimination de l'eau formée et séchage soigneux du gaz purifié (45).

Appareil.

Nous avons réalisé un appareil portatif pour purifier l'hydrogène : tout l'ensemble est placé sur un plateau en bois, muni de poignées, et est toujours prêt à fonctionner à l'endroit désiré (fig. 5).

Un four électrique F, constitué par un tube de porcelaine chauffé par un enroulement de nichrome de 8/10^e de millimètre convenablement calorifugé ⁽¹⁾, fonctionne avec un

(1) Pour obtenir un espacement régulier des spires, un excellent moyen est d'enrouler, en même temps que le fil et à côté de lui, une ficelle d'égale section.

transformateur sous 30 ou 40 volts ; il est rempli de cuivre rouge en fils fins ; à la sortie du four, trois condenseurs successifs C, plongés dans le mélange neige carbonique et acétone, arrêtent la plus grande partie de l'eau formée au contact du cuivre ; la dessiccation complète est assurée par un tube horizontal à anhydride phosphorique de 20 cm. de lon-

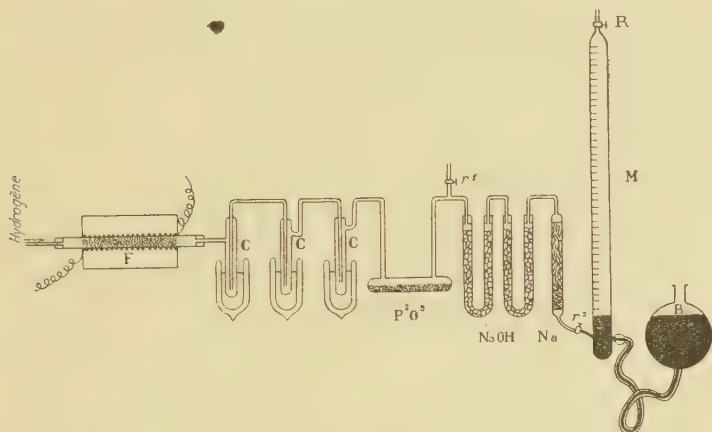


Fig. 5. — Appareil à purifier et à mesurer l'hydrogène.

gueur et 2 cm. de diamètre, puis par 2 tubes en U de 2 cm. de diamètre et 20 cm. de hauteur remplis de soude caustique fondue réduite en petits fragments, enfin, par 1 tube de même section et de 25 cm. de long contenant du sodium en fils.

L'ensemble est relié à un mesureur M de 200 cm³, muni, à sa partie inférieure, d'un caoutchouc à vide qui le raccorde à une boule réservoir B.

Mode opératoire.

Le robinet r_1 étant ouvert, on fait passer de l'hydrogène ; quand la première partie de l'appareil est purgée, on commence à chauffer le four réglé pour amener le cuivre au

rouge. Le mesureur est rempli de mercure jusqu'au robinet R et le réservoir est mis en dépression ; on ferme r_1 et on règle le courant d'hydrogène, au moyen de r_2 , pour que ce gaz arrive, bulle à bulle, dans le mesureur ; on expulse par R la valeur de 4 ou 5 mesureurs de façon à purger complètement l'appareil de purification ; on remplit une dernière fois le mesureur. L'introduction, par le robinet R, de 200 cm³ d'hydrogène pur et sec, mesurés à la température et à la pression atmosphérique du moment, se fait très facilement par déplacement convenable du réservoir B.

Vérification de la pureté de l'hydrogène.

Nous avons vérifié que 100 cm³ d'hydrogène ainsi purifié, traités par une solution alcaline d'hydrosulfite de soude, ne donnent lieu à aucune absorption.

APPENDICE

MATIÈRES PREMIÈRES ACCESSOIRES

Au cours de notre travail, nous avons exceptionnellement utilisé d'autres gaz : CH₄, CO, C₂H₂, CO₂, N₂ ; leur préparation sera donnée à l'endroit où il est question de ces gaz.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA DISSOCIATION DE L'HYDRURE DE CALCIUM

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

La dissociation de l'hydrure de calcium a fait l'objet de nombreux travaux :

Moissan (46) avait indiqué que, jusqu'à 600° C. la dissociation est faible ; H. Gautier (47) avait donné 675° C. comme température de début de la dissociation ; l'étude systématique de la question a été faite :

- en 1912, par Moldenhauer et Roll-Hansen (48) ;
- en 1914, par Brönsted (49) ;
- en 1915, par Marino (50) ;
- en 1921, par Ephraïm et Michel (51) ;
- en 1923, par Kraus et Hurd (52) ;
- en 1926, par Hüttig et Brodkorb (53) ;
- en 1929, date de la publication de nos résultats (54), par Kassner et Stempel (55) ; enfin,
- en 1931, par Hurd et Walker (56).

Les résultats de ces diverses recherches sont loin de réaliser l'accord parfait.

En résumé, les expérimentateurs se subdivisent en trois classes :

1° Les uns admettent un phénomène normal de dissociation, avec l'équilibre unique :



Ce sont : Brönsted, Marino, Kraus et Hurd, Hurd et Walker (1).

2° Les seconds distinguent deux équilibres :



La décomposition se ferait en deux stades avec formation intermédiaire d'un sous-hydrure HCa. Les partisans de cette théorie sont : Moldenhauer et Roll-Hansen, Kassner et Stempel.

3° Enfin, selon une dernière catégorie de chercheurs, il y a une infinité d'équilibres possibles : l'hydrure et le métal forment des séries complètes de solutions solides et la tension est fonction de la quantité de calcium en excès.

Ephraïm et Michel, ainsi que Hüttig et Brodkorb, ont développé ce point de vue.

ANALYSE SOMMAIRE DES TRAVAUX PRÉCÉDENTS

Il nous paraît logique de donner la priorité, dans notre examen, au premier travail en date, qui a servi de point de départ aux travaux postérieurs : le mémoire de Moldenhauer et Roll-Hansen ; ensuite, nous passerons rapidement en revue les diverses recherches en les classant suivant les trois catégories que nous avons envisagées.

(1) On verra, par la suite, que nos résultats rangent notre travail dans cette catégorie.

Mémoire de Moldenhauer et Roll-Hansen (48).

Matière première. — Hydrure technique de Bitterfeld H^2Ca .

Appareil. — D'abord, tube de porcelaine horizontal chauffé électriquement au moyen d'une batterie d'accumulateurs ; mesure de la pression avec un manomètre à mercure ; puis, le tube de porcelaine primitif a été protégé intérieurement par une armature de fer.

Résultats. — 1° Les premiers chiffres obtenus étaient trop forts : à $795^{\circ} C.$, la tension était déjà 853 mm. ; or, industriellement, on prépare l'hydrure par action de l'hydrogène sur du calcium fondu [P. F. = $848^{\circ} C.$ Rinck (57)], à la pression atmosphérique (58) ; la cause de cette erreur est une attaque de la porcelaine ; d'où, les essais ultérieurs en tube protégé.

2° Une courbe a été tracée donnant les tensions de dissociation de H^2Ca (tableau II) :

TABLEAU II

Tensions de dissociation de H^2Ca
(d'après Moldenhauer et Roll-Hansen)

Températures ° C.	Tensions mm. de mercure
—	—
780	11
825	45
873	95
917	185
963	354
986	441
1 006	544
1 027	705

3° Les auteurs ont essayé de vérifier l'existence d'un sous-hydrure HCa en employant comme matière première du calcium et de l'hydrogène en quantité correspondant à la formule HCa ; ils ont, alors, trouvé des tensions inférieures ; mais cette deuxième courbe n'a pu être établie aux hautes

températures à cause de la « volatilisation de la substance » (59) (tableau III) :

TABLEAU III

*Tension de dissociation de HCa
(d'après Moldenhauer et Roll-Hansen)*

Températures ° C.		Tensions mm. de mercure
—		—
825		30
873.		58
917		104

De leur étude, les auteurs concluent à l'existence de HCa et, comme conséquence, à celle de deux équilibres.

**Première classe de travaux : Travaux concluant
à un équilibre unique.**

1^o Mémoire de Brönsted (49).

Brönsted a opéré dans un appareil en verre à l'intérieur duquel était placé un cylindre de nickel : au chauffage, le verre s'écrasait sur la surface de nickel ; l'auteur n'a pu, avec cet appareil, étudier la dissociation que de 640° à 747° C. (tension 7,7 mm.) ; il n'a pas confirmé l'existence de HCa ; la matière première était un cylindre de calcium qui est hydrogéné dans l'appareil même.

2^o Mémoire de Marino (50).

Le mémoire de Marino est surtout une critique des conclusions de Moldenhauer et Roll-Hansen relatives au sous-hydrure HCa ; il conteste les déductions des auteurs précités ; nous n'insistons pas ici ; nous reviendrons ultérieurement sur ce point important (p. 68).

3^o *Mémoire de Kraus et Hurd* (52).

Ce travail, exécuté dans un tube de quartz protégé par une chemise en fer, ne projette aucune lumière nouvelle sur le sujet en opposant des nombres quelque peu différents aux travaux antérieurs (voir graphique fig. 12, p. 84); notons que la matière première est de l'hydruure $H^2Ca + 1/3$ de son poids de calcium métallique.

4^o *Mémoire de Hurd et Walker* (56).

L'un des deux auteurs précédents a repris, en collaboration avec Walker, en 1931, le problème avec une méthode tout à fait analogue à la nôtre; aussi ne parlerons-nous de ce mémoire que lors de la discussion de nos résultats (p. 85).

Deuxième classe de travaux : travaux concluant à deux équilibres, par suite de l'existence d'un sous-hydrure HCa.

1^o *Mémoire de Moldenhauer et Roll-Hansen* : vu (p. 39).

2^o *Mémoire de Kassner et Stempel* (55).

La méthode et l'appareil sont analogues à la méthode et à l'appareil de Moldenhauer et Roll-Hansen (1). La conclusion du travail est en faveur d'un processus de dissociation en deux stades suivant les réactions (1) et (2) indiquées page 38; les auteurs trouvent la courbe (1) quand ils emploient un hydruure riche en hydrogène, la courbe (2) quand ils opèrent avec un hydruure pauvre. Nous aurons l'occasion de revenir, plusieurs fois, sur ce travail, surtout lors de la discussion (Résultats Voir graphique fig. 12, p. 84).

(1) Kassner et Stempel signalent aussi, comme procédé de contrôle, une méthode dynamique inspirée de Centnerszwer et Andrussow (55).

Troisième classe de travaux : Travaux concluant à l'impossibilité d'établir une courbe reproductible.

1^o *Mémoire d'Ephraïm et Michel (51).*

Les travaux de Kassner et Stempel attribuent un certain rôle à la quantité de calcium présente : pour Ephraïm et Michel, ce rôle est tellement capital qu'il est impossible d'obtenir une courbe de dissociation : chaque essai a sa courbe propre et l'on peut ainsi résumer les conclusions des auteurs :

- a) Il y a des solutions solides d'hydrure et de métal ;
- b) La tension trouvée dépend de la quantité de calcium en excès ;
- c) L'influence du métal est d'autant plus petite que sa concentration est plus grande ;
- d) Il y a une limite maximum 48 millimolécules (1) de calcium pour 1 g. d'hydrure) au-dessus de laquelle le calcium en excès n'influe plus.

Les auteurs ont pu faire un essai à température constante (810° C.) en variant la teneur en calcium et déduire, par extrapolation, la tension de H^2Ca pur (790 mm. de mercure pour cette température de 810° C.).

2^o *Mémoire de Hüttig et Brodkorb (53).*

Selon Hüttig et Brodkorb, la tension de dissociation est une fonction de la composition brute du corps à décomposer : la valeur H^2Ca est une valeur limite qui n'est jamais atteinte et, si à H^2Ca on enlève de l'hydrogène, il se forme, d'une part, un corps plus pauvre en hydrogène et, d'autre part, un corps plus riche ; on n'a jamais de calcium libre, mais un composé du calcium avec l'hydrogène qui est peu stable comme le montre la tension de décomposition.

(1) Soit 1,92 g. de calcium (Nombre ne figurant pas expressément au mémoire).

Ce travail sort un peu des limites de nos recherches parce qu'il a été fait à basse température 200° C. et même 20° C. (température à laquelle les auteurs ont cru déjà déceler une dissociation). Ce dernier point nous intéresse, cependant, et nous le rappellerons dans la troisième partie de notre exposé (voir pp. 86 et 102).

Conclusions à tirer des travaux antérieurs.

On voit, par ce qui précède, l'obscurité de la question ; on se l'explique, cependant, car, de l'ensemble, ressortent nettement un certain nombre de difficultés rencontrées par les divers expérimentateurs, difficultés qui rendent techniquement cette étude ardue :

1° Le plus grand obstacle à surmonter est dû à la grande volatilité du calcium aux températures considérées, soit de 800 à $1\ 000^{\circ}$ C. (Voir tableau I, p. 20) : le calcium, en effet, se volatilise partiellement et se condense dans les parties froides de l'appareil ; il s'y combine à nouveau avec l'hydrogène libéré ; il s'ensuit des erreurs sur les tensions ; cette sublimation a d'autant plus d'influence qu'il y a plus de métal en excès ; pour atténuer cette cause d'erreur, les différents auteurs n'ont eu que la ressource d'opérer très rapidement ; cette façon d'agir empêche une vérification des équilibres et rend délicats les prélèvements d'hydrogène.

Cette difficulté apparaît comme capitale et, comme nous le verrons, elle permet d'expliquer presque toutes les anomalies des recherches antérieures.

2° L'hydrure de calcium — ou plutôt le calcium mis en liberté quand on chauffe l'hydrure — attaque le verre, la porcelaine, le quartz et, de ce fait, les nombres trouvés pour les tensions sont trop élevés : cette réaction secondaire a été évitée par les chercheurs précités : une chemise protectrice en nickel ou en fer — préalablement chauffée en

atmosphère d'hydrogène pour bien réduire les oxydes et pour saturer le métal d'hydrogène — est placée dans le tube servant aux essais.

3° Il faut choisir, pour le tube de l'appareil, un matériau qui, d'une part, résiste aux températures de 800 à 1 000° C. et qui, d'autre part, ne soit pas poreux à l'hydrogène dans cet intervalle de température : le verre est prohibitif pour les hautes températures ; le pyrex, que nous avons employé dans nos premiers essais aux températures inférieures, ne convient naturellement pas non plus ⁽¹⁾ ; le quartz, utilisé par la plupart des expérimentateurs, n'est pas, à notre avis à conseiller : le quartz, en effet, est perméable à l'hydrogène ainsi que l'ont établi un grand nombre d'auteurs et cela à des températures relativement basses, variables, d'ailleurs, suivant qu'il s'agit de quartz transparent ou de silice fibreuse (Cf. les travaux de Villard (60), Berthelot (61), Sieverts (62), Bodenstein et Kranendiek (63), ² ; Botolfsen (64) a même pu montrer que, par chauffage prolongé, la perméabilité à l'air devient telle qu'il devient impossible de faire un bon vide dans un tube de quartz, pour une température, il est vrai, supérieure à 1 000-1 100° C.

La porcelaine de Berlin, non vernissée, semble un excellent matériau : d'après Sieverts et Krumbhaar (65), elle est imperméable à l'hydrogène jusqu'à 1 650° C.

(1) D'après Williams et Ferguson (66), l'hydrogène paraît réagir avec le pyrex.

(2) Avec du quartz transparent, nous avons nous-même constaté la perméabilité à l'hydrogène.

CHAPITRE II

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE UTILISÉE

§ 1. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE

L'idée qui nous a guidé est d'éliminer complètement la cause principale d'erreur que nous avons signalée (p. 43) : la volatilisation de calcium.

Pour ce faire, nous avons d'abord pensé à empêcher la distillation du métal au moyen d'une pression exercée par un gaz inerte ne prenant pas part à l'équilibre ; l'argon semblait tout indiqué : Botolfsen (67) l'avait employé avec succès pour la préparation synthétique du carbure de calcium. Nous avons rapidement abandonné cette méthode pour diverses raisons.

Nous avons songé alors à enfermer l'hydrure de calcium dans une enceinte close munie d'une paroi semi-perméable laissant passer l'hydrogène mais non la vapeur de calcium ; cette paroi-filtre peut être réalisée avec du fer : le fer, en effet, est perméable à l'hydrogène au rouge ; ce fait est connu depuis longtemps et a été étudié par de nombreux auteurs : Sainte-Claire Deville et Troost (68) l'ont signalé dès 1863 ; Cailletet l'a confirmé vers la même époque (69) ; mentionnons aussi Graham (70) ; puis Winkelmann (71) et Richardson (72) ; Sieverts (73) a indiqué que la perméabilité commence à 300° C. ; enfin, en 1927, Lombard (74) a effectué des mesures : il a trouvé que le débit à travers une paroi mince de fer est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à la racine carrée de la pression et est de la forme $d = a^t$;

pour une température de 517° , sous une pression de 627 mm. de mercure, le débit est $1,19 \text{ cm}^3\text{-heure-cm}^2$ à travers une lame de 0,162 mm. d'épaisseur de fer électrolytique.

Pour profiter de cette intéressante propriété du fer, nous avons enfermé l'hydrure dans un tube de fer assez épais dont un des fonds est constitué par une tôle mince de fer doux. Cette interposition d'une paroi laissant passer sélectivement au rouge l'hydrogène et non la vapeur de calcium ne change en rien l'équilibre, puisque la phase vapeur reste intégralement en présence des autres phases : la vapeur de calcium, en effet, ne peut s'échapper ; quant à l'hydrogène, le filtre ne l'empêche pas de passer dans un sens ou dans l'autre : il est donc pratiquement en contact avec les autres phases participant à l'équilibre ; on peut objecter à ce raisonnement que la diffusion à travers la tôle n'est pas instantanée ; c'est vrai, mais il suffit d'attendre le temps voulu pour obtenir l'équilibre ; aux environs de celui-ci, les échanges entre les différentes phases sont faibles et, par conséquent, peuvent s'accomplir sans grand retard : c'est ce que l'expérience a confirmé (Cf. p. 57).

Avant l'emploi, le tube est chauffé au rouge dans l'hydrogène afin de bien réduire les petites quantités d'oxyde qui le recouvrent et on le laisse refroidir également en atmosphère d'hydrogène ; de plus, on a soin d'utiliser toujours le même tube pour tous les essais ; de cette façon, la teneur en carbone du fer est bien abaissée, comme l'ont montré Hackspill et Schwarz (75) : le calcium décarbure le fer.

L'hydrogène est bien légèrement soluble dans le fer, ainsi que l'a indiqué Sieverts (76), mais il est facile d'en saturer ce métal ; ainsi, 100 g. de fer à 0,04 0 0 de carbone absorbent, sous 760 mm., d'après Sieverts :

à 827°C.		0,242 mg. d'hydrogène
à 1033°C.		0,526 » »

En résumé, l'emploi d'un tube de fer à paroi devenant semi-perméable au rouge est l'essence même de notre méthode ; du même coup, il n'y a plus à redouter l'action sur le tube de porcelaine, puisque ni l'hydrure ni le calcium n'ont avec lui aucun contact.

De plus, voici quelques autres points également importants de notre technique :

1° Nous avons mis tous nos soins au dispositif de chauffe de façon à obtenir un excellent réglage de la température ;

2° Nous avons mesuré cette température, non pas à l'extérieur du tube constituant l'appareil, comme dans les travaux antérieurs au nôtre, mais à l'intérieur du tube de fer lui-même ;

3° Nous avons opéré à volume constant en employant un dispositif de mesure de la pression permettant de ramener toujours au même volume ; seule, la pression varie.

§ 2. — DESCRIPTION DES APPAREILS

Essentiellement, l'appareil se compose d'un tube en porcelaine, contenant le tube de fer à paroi semi-perméable, d'appareils de mesure de la pression et de dispositifs pour faire le vide ; le tube de porcelaine est chauffé dans un four à température réglable pouvant être maintenue constante au moyen d'un régulateur (fig. 6 et photog. planche I) :

a) *Tube de fer à paroi semi-perméable.*

Le tube de fer a environ 10 cm. de longueur, un diamètre extérieur de 25 mm., un diamètre intérieur de 17 mm., soit une épaisseur de 4 mm. Ce tube est scié en deux parties ; entre les deux tronçons (fig. 7) une tôle mince AB, de 0,2 mm. d'épaisseur, est interposée et le tout est soudé d'une manière autogène ; on réalise ainsi deux compartiments séparés par la paroi mince.

Pour remplir le tube, on le place verticalement et on introduit la matière première qui repose donc sur la tôle AB ; tout en refroidissant extérieurement la partie inférieure et la partie médiane du tube, on soude un fond épais F. La matière première est donc complètement enfermée dans l'espace ABF ; si elle contient un excès de calcium, ce métal absorbe, lors de la chauffe, la petite quantité d'air présente dans le compartiment clos et il s'établit un vide parfait.

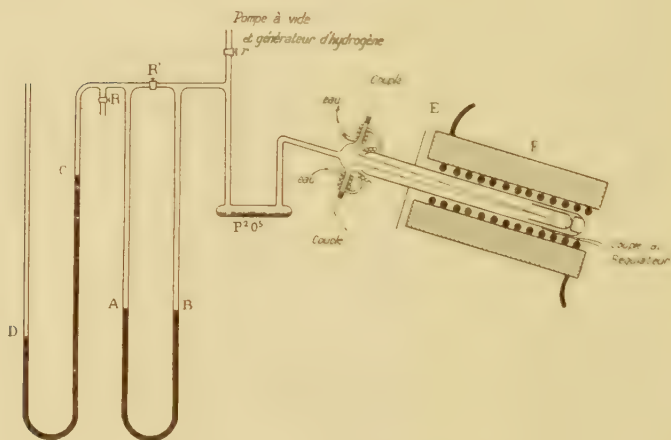


Fig. 6. — Appareil pour l'étude de la dissociation de l'hydride de calcium.

Plus tard, nous avons modifié légèrement et perfectionné le système afin de réduire au minimum la quantité de calcium oxydé lors de la soudure du couvercle F : une bague munie d'un fond (fig. 7) peut coulisser exactement dans le tube de fer ; la matière première est placée comme précédemment ; on la recouvre, comme d'un chapeau, avec le tube auxiliaire ; puis on soude le couvercle F.

b) *Tube de porcelaine.*

Nous avons employé un tube en K-Masse; il a très bien tenu à l'hydrogène pour les températures atteintes et il résiste parfaitement aux chauffes prolongées. Les tubes de porcelaine de Berlin glacés, de même que les tubes en porcelaine dure dite « Hartporzellan », nous ont également donné complète satisfaction.

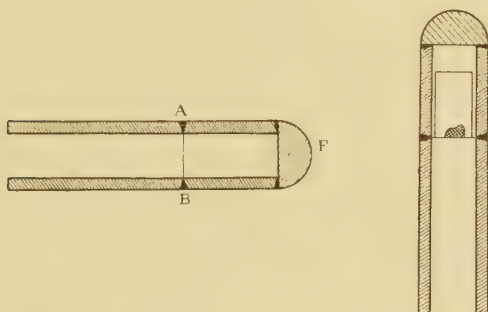


Fig. 7. — Tube de fer à paroi mince pour l'étude de la dissociation de l'hydride de calcium.

Les dimensions du tube sont : longueur 42 cm. ; diamètre extérieur 38 mm. ; diamètre intérieur 28 mm. Le tube est fermé à l'une de ses extrémités ; l'autre extrémité était primitivement obturée par un capuchon de verre fixé au moyen de mastic picéine ; les essais définitifs ont été faits avec un capuchon rodé, muni d'un tube central soudé au reste de l'appareil et de deux branches latérales pour les deux fils du couple qui y sont noyés dans de la picéine.

Une bague de fer de petit diamètre (ou un fragment de porcelaine) est placée au fond du tube pour que le cylindre de fer ne vienne pas se coincer à l'étranglement de la courbure terminale.

L'ensemble est placé, en position très inclinée, dans le four, de façon que la partie inférieure seule du tube de por-

celaine soit soumise à la chauffe et que, grâce à l'inclinaison, le calcium fondu ne coule pas sur la paroi mince. Le joint ou rodage du capuchon est refroidi par un serpentin à circulation d'eau; il en est de même des branches latérales contenant le couple; un écran d'amiante E complète encore la protection contre le rayonnement du four (fig. 6).

Un tube rempli d'anhydride phosphorique, placé entre l'appareil à dissociation et le manomètre, assure l'absorption de toute trace d'humidité.

c) *Dispositifs de mesure de la pression.*

1° Pour mesurer les petites pressions, c'est-à-dire, par exemple, pour vérifier que le vide est bon et que l'appareil est étanche, nous employons une jauge de MacLeod.

2° Pour les mesures des pressions d'hydrogène, nous utilisons un manomètre à mercure ou plus exactement l'ensemble de deux manomètres à mercure permettant de faire toutes les lectures à volume constant. Chaque manomètre est un tube en U de 1 m. de hauteur environ; le premier manomètre communique avec l'appareil; le second a sa dernière branche ouverte à l'air libre; entre les deux manomètres se trouve un T dont la branche libre est terminée par un robinet R (fig. 6).

Pour faire une lecture, on commence par égaliser les niveaux du mercure en A et B; pour cela, on fait le vide (ou éventuellement on établit une pression au moyen, par exemple, d'une pompe à bicyclette) par le robinet R; le volume de l'appareil reste donc limité au point B; la pression est alors indiquée par lecture des niveaux C et D et de la pression atmosphérique. Toutes les corrections habituelles de température sont effectuées, c'est-à-dire: la correction barométrique (formule classique) et la correction manométrique suivant la formule $H_0 - H = H/p$, H étant la hauteur lue à la température t , p , le coefficient de dilatation du mercure dans le verre.

N.-B. — Le robinet R' (normalement, fermé) permet éventuellement de réunir directement l'appareil au deuxième manomètre.

Chaque lecture est faite à 1/2 mm. près au moyen d'une règle graduée en bois.

d) *Four.*

Le four est un four à enroulement de nichrome du modèle décrit page 8 ; nous verrons plus loin (p. 52) le dispositif de réglage.

e) *Mesure de la température.*

Au début de nos essais, la température était mesurée au moyen d'un couple platine-platine rhodié dont la soudure chaude était placée dans le four contre le tube de porcelaine à la hauteur correspondant à celle de l'hydrure dans le tube de fer ; toutes les études préliminaires ont été faites de cette façon.

Avant de tracer la courbe des tensions de dissociation, nous avons vérifié si la température ainsi lue est bien la température de l'intérieur ; pour cela, un second couple a été fixé contre la paroi mince, les deux fils sortant par les branches latérales du capuchon rodé ; ce couple est formé avec les alliages ATE, BTE des Aciéries d'Imphy ; il a été gradué avec les précautions habituelles avec 5 points fixes (ébullition de l'eau, point de fusion de la naphthaline, point d'ébullition du soufre, point de fusion du chlorure de cæsium et du chlorure de sodium). L'expérience a montré que le second couple est indispensable ; si, aux basses températures, il y a relativement peu d'écart entre la température intérieure et la température extérieure, vers 1 000° C. la différence atteint 50 et 60° C. (¹).

(¹) La même constatation a été faite par Kadlec-Fleck qui a travaillé avec un four analogue (77).

Par conséquent, pour les mesures définitives, nous employons deux couples :

1^o Un couple extérieur platine-platine rhodié qui fonctionne avec un millivoltmètre-régulateur afin d'assurer la constance de la température ;

2^o Un couple intérieur en alliage ATE-BTE relié à un millivoltmètre ordinaire.

De plus, afin de surveiller de façon suivie la constance de la température, en particulier pendant la nuit, nous avons ajouté, branché sur le couple intérieur, un enregistreur à enregistrement discontinu par pointés successifs ; à chaque lecture de la température, nous avons soin de mettre ce galvanomètre hors circuit de manière à ne pas fausser les indications du millivoltmètre.

f) Réglage de la température.

Fonctionner sans régulateur de température est chose absolument impossible avec un secteur alternatif ; un réglage à la main est insuffisant ; la mesure de la différence de potentiel dont nous pouvons disposer aux divers moments de la journée et de la nuit accuse des écarts de près de 10 0/0.

Principe du régulateur. — Le régulateur (Cambridge Regulator) est un galvanomètre muni d'un index portant une minuscule résistance (heater) qui est chauffée constamment au moyen du courant d'un générateur de force électromotrice $E = 4$ volts. Quand l'aiguille du galvanomètre arrive en face de l'index, il y a influence thermique sur un petit couple thermo électrique porté par cette même aiguille ; la force électromotrice engendrée actionne un relais très sensible situé dans l'appareil. Ce relais n^o 1 (fig. 8) ferme le circuit d'un relais n^o 2, plus puissant, qui coupe le courant de chauffe.

Ce régulateur est sensible et permet, dans les meilleures conditions, un réglage à 0,3 o/o aux environs de 800° C. et, en tout cas, une précision toujours au moins égale à 1 o/o vers 1 000° C. ⁽¹⁾. Par contre, il est fragile et délicat : il faut tenir rigoureusement compte des indications relatives aux différences de potentiel et intensités maximum autorisées par le constructeur.

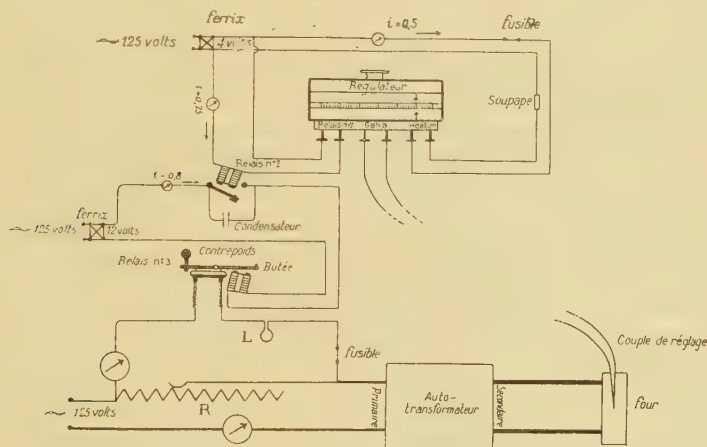


Fig. 8. — Schéma complet du dispositif de réglage de la température.

N. B. — Différence de potentiel heater : 4 volts $\pm$ 2,5' o/o ;
 $i = 0,5$ ampère.

Différence de potentiel heater pour le courant secondaire du relais n° 1 ⁽²⁾ : 4 volts ; $i = 0,25$ ampère (maximum).

Un fusible de sécurité, fondant pour une intensité supérieure de 50 o/o à l'intensité permise, protège le heater ; nous avons nous-même ajouté une soupape à filament de fer (intensité maximum : 0,5 ampère).

⁽¹⁾ Nous avons utilisé, par comparaison, un autre régulateur de principe tout différent : le régulateur Siemens ; il est plus robuste mais beaucoup moins précis.

⁽²⁾ Voir note ⁽¹⁾, p. 54.

Ces conditions, assez serrées somme toute, compliquent le montage de réglage.

En résumé, le régulateur a été assez fidèle pendant nos essais. Cependant, à la longue, le petit couple intérieur s'est oxydé et a perdu de sa sensibilité; nous l'avons remplacé par un couple en fil fin ATE-BTE qui s'est révélé beaucoup plus robuste que le couple primitif.

Schéma complet du réglage de la température. — Le dispositif finalement adopté, après de longs tâtonnements, est conçu pour tenir compte :

1^o des limites maximum d'emploi énoncées ci-dessus ;

2^o du fait que, pour obtenir un réglage à la fois doux et précis, nous préférons couper une partie seulement du courant de chauffe; d'où, le schéma de montage (fig. 8).

R est une résistance réglable (15 ampères-9 ohms).

L est une lampe de 6 volts à faible résistance intérieure (lampe de phare d'automobile).

Le relais n^o 2 a dû, en réalité, être remplacé par deux relais n^o 2 et n^o 3; le relais n^o 2 est un relais de type électro-aimant de sonnette électrique; il fonctionne avec un courant $i \leq 0,25$ ampère (courant qui est bien dans les limites fixées pour le secondaire du relais n^o 1), fourni par un transformateur Ferrix donnant 4 volts (1).

Le relais n^o 3 est actionné par le secondaire du relais n^o 2 dans lequel passe un courant de 0,8 ampère provenant d'un transformateur Ferrix de 12 volts (2); le n^o 3 est un disjoncteur constitué par une ampoule contenant du mercure surmonté d'une atmosphère d'hydrogène; l'ampoule, par le jeu d'un électro-aimant, bascule et peut couper plusieurs ampè-

(1) Les expressions « primaire » et « secondaire » d'un relais ne sont peut-être pas absolument classiques; elles sont suffisamment claires pour que nous n'ayons pas à les définir.

(2) Pour absorber l'étincelle de rupture au contact du relais, nous avons mis, en court-circuit entre chacun des pôles du contact, un condensateur de 2 microfarads.

res (ici 3,5 ampères environ) du circuit dérivé de chauffe contenant la lampe L.

g) *Appareils à faire le vide.*

Nous n'avons rien à ajouter aux descriptions de la page 11 et suivantes ; la pompe Sprengel est ici essentielle pour les prélèvements d'hydrogène.

h) *Appareils accessoires.*

Ce sont surtout l'appareil à purification d'hydrogène et le mesureur de gaz. Ces appareils ont été décrits et leur mode d'emploi a été indiqué pages 34 et suivantes.

§ 3. — MESURE DU VOLUME UTILE DE L'APPAREIL

La détermination du volume utile de l'appareil est faite par introduction, au moyen du mesureur, d'un volume connu d'air sec et application de la loi de Mariotte ; pour détails voir page 97.

Le volume est de 500 cm³ environ ; il est mesuré à nouveau avant chaque essai parce qu'il peut être sujet à quelques variations dues à des modifications de longueur lors de la soudure finale.

§ 4. — MATIÈRES PREMIÈRES

Les matières premières sont le calcium et l'hydrogène dont nous avons vu la préparation dans la première partie (pp. 18 et 34).

Pour obtenir l'hydrure deux procédés peuvent être également employés :

1^o *Préparation préalable de l'hydrure.* — La préparation est faite dans un petit four électrique accessoire ; on

fait passer un courant d'hydrogène pur et sec sur du calcium redistillé chauffé à température convenable. Nous parlerons plus tard des conditions optimum de la réaction (III^e partie, p. 91). On peut ainsi obtenir un hydrure contenant de 87 à 96 o/o de H^2Ca .

Nous avons employé cette méthode au début de nos essais ; très rapidement, nous l'avons abandonnée et lui avons préféré la méthode directe.

2^o *Préparation directe de l'hydrure dans l'appareil par hydrogénation in situ du calcium métallique.* — On enferme dans le tube de fer à paroi mince du calcium métallique ; on chauffe ; quand on atteint le rouge l'hydrogène passe à travers la paroi mince et se combine au calcium, à condition naturellement que la pression de l'hydrogène soit supérieure à la tension de dissociation à la température considérée.

On a ainsi l'avantage d'obtenir un hydrure qui n'a jamais été en contact avec l'air humide.

CHAPITRE III

ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DE LA DISSOCIATION

L'analyse des travaux antérieurs (cf. p. 37) nous amène tout naturellement à nous poser successivement les trois questions suivantes :

1^o La tension d'hydrogène observée dépend-elle de la quantité de calcium libre en présence ?

2^o Y a-t-il formation intermédiaire d'un sous-hydrure tel que HCa ?

3^o Si tel n'est pas le cas, peut-on obtenir une courbe reproductible de dissociation et quelle est cette courbe ?

Ces trois points feront la division de notre exposé.

Avant de les aborder, disons quelques mots des conditions de réalisation de l'équilibre : le fait d'emprisonner le calcium dans un tube de fer devait nous donner la possibilité d'étudier à loisir l'équilibre, puisque nous n'avons pas à craindre le départ du calcium ; en réalité, notre tube de fer s'est, en somme, bien comporté et le résultat a répondu aux espérances ; il est facile de « réussir » un tube et la paroi mince s'est révélée un excellent filtre : l'hydrogène passe de façon satisfaisante à travers la tôle et la vapeur de calcium est effectivement arrêtée ; à 800° C., on peut pratiquement opérer pendant un temps très long (un mois environ) ; à plus haute température, surtout si l'on atteint cette température après une chauffe prolongée vers 800° C., la paroi finit par s'attaquer.

L'équilibre est évidemment assez long à réaliser : aux environs de 800° C., 26 heures environ ; vers 950° C., 6 heures ; cependant, — et ceci confirme la manière de voir exposée

p. 46, — aux environs de l'équilibre, de faibles variations de température provoquent presque immédiatement une variation correspondante de la pression.

Par conséquent, entre des limites de température convenables, le mode opératoire adopté est satisfaisant.

§ 1. — INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE CALCIUM LIBRE
SUR LA TENSION DE L'HYDROGÈNE

Ce premier point est, on le conçoit, capital : un groupe d'auteurs nient, en effet, la possibilité d'établir une courbe reproductible, chaque échantillon donnant lieu à une courbe propre suivant son plus ou moins haut degré d'hydrogénation. Pour préciser, voici un essai caractéristique d'Ephraïm et Michel (78) fait avec du calcium de Haën (tableau IV).

TABLEAU IV

Essai 102 d'Ephraïm et Michel
exécuté à température constante 810-812° C.

	H ² Ca		Ca libre		Tension mm. de mercure
	g.	o/o (1)	g.	o/o (1)	
(a)	0,244	61	0,155	39	157
(b)	0,197	50	0,199	50	87
(c)	0,135	34	0,258	66	52
(d)	0,090	23	0,301	77	47

On passe de (a) à (b), (c) et (d) par pompage d'une certaine quantité d'hydrogène restée inabsorbée après refroidissement. Ces chiffres montrent l'influence du calcium libre : influence très grande quand la teneur en Ca passe de 40 à 50 o/o ; pratiquement nulle (2), quand cette teneur passe de 66 à 77 o/o.

(1) Voir note (1), p. 59.

(2) Les auteurs considèrent les valeurs 47 et 52 comme identiques ; l'écart de 5 mm. est dans les limites des erreurs d'expérience.

Cette limite maximum (66 o/o) au-dessus de laquelle la tension ne varie plus, correspond, selon le calcul d'Ephraïm et Michel, à une proportion de 48 millimolécules de métal pour 1 g. de H^2Ca , c'est-à-dire 1,92 g. de Ca ⁽¹⁾ pour 1 g. de H^2Ca , soit environ $[H^2Ca + 2Ca]$ ⁽¹⁾.

Le nombre 47, correspondant à un produit riche en Ca, est essentiellement différent de 157, tension correspondant à une substance riche en hydrure. Mais, — et ceci est fort troublant — la tension 47 est sensiblement d'accord avec la valeur trouvée, à la même température, par Moldenhauer et Roll-Hansen (pour 825° C. tension : 45 mm. ; voir tableau II, p. 39); or, ces savants, pour établir leur courbe normale, emploient l'hydrure technique *sans aucun excès de métal ajoutée*; ils écrivent, il est vrai, que, pour les points les plus bas de la courbe, ils ont pompé *un peu* d'hydrogène (« etwas »); le mot « etwas » n'est pas précisé ⁽²⁾; Ephraïm et Michel constatent combien est singulière cette concordance entre une valeur donnée par leur produit épuisé en hydrure et celle accusée par le produit riche de Moldenhauer et Roll-Hansen ⁽³⁾ et ils regrettent vivement l'imprécision de cet « etwas ». Nous ajoutons : quelle que soit cette petite quantité d'hydrogène pompée, Moldenhauer et Roll-Hansen, partis d'un hydrure concentré, déclarent retrouver une tension identique après ce départ d'hydrogène; par conséquent, il n'y a, selon nous, aucun accord entre leurs résultats et ceux d'Ephraïm et Michel; la concordance apparente semble due au hasard.

La portée générale de nos essais est donc particulièrement nette et simple : laisser la température constante; faire varier,

(1) Ces quantités calculées ne figurent pas expressément au mémoire.

(2) D'après le contexte « etwas » semble être faible (*loc. cit.* (48) b, p. 20).

(3) Il y a aussi un autre point de Moldenhauer et Roll-Hansen, le point 873° C., de tension 95 mm., qui est en assez bonne concordance avec le point 868° C., de tension 104 mm., d'Ephraïm et Michel.

dans de larges limites, la quantité de calcium transformée en hydrure et constater les répercussions de cette variation sur la tension observée de l'hydrogène.

1. — Recherche préliminaire et approchée.

But. — Avec un mélange $\text{H}^2\text{Ca} + \text{Ca}$, de teneur en calcium quelconque, chauffé à température constante, est-il possible de rétablir la tension après pompage d'un certain volume d'hydrogène? Dans l'affirmative, quelle est la durée du retour à la pression primitive, pour la température considérée?

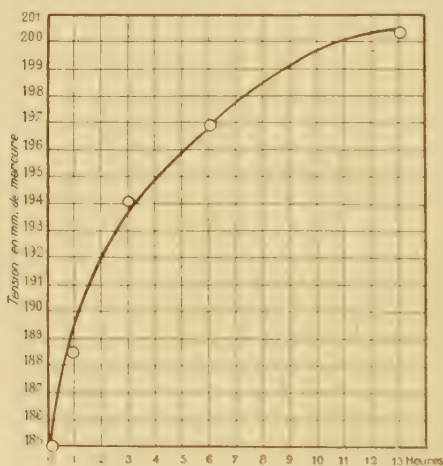


Fig. 9. — Vitesse de retour à la tension primitive après prélèvement d'hydrogène (temp. 905-910° C.).

Matière première. — 2 g. de H^2Ca synthétique, préparé au préalable, + 1 g. de Ca redistillé.

Température. — La température choisie est moyennement élevée pour que l'essai ne dure pas trop longtemps; cette

température *constante* correspond sensiblement à une température intérieure de 905 à 910° C. ⁽¹⁾.

Pression lue avant prélèvement. — 204 mm. de mercure.

Nous prélevons de l'hydrogène de façon à ramener la pression à 185 mm.; nous avons diminué la tension d'environ 10 o/o. Nous constatons que cette tension remonte, peu à peu, en passant par les valeurs indiquées par le tableau V, illustré par le graphique de la figure 9.

TABLEAU V

Vitesse de retour à la tension primitive après prélèvement d'hydrogène. Température : 905-910° C.

Temps en heures	Tension en mm. de mercure
0	185
1	188,5
3	194
6	197
13	200,5
22	200,5

La valeur finale est tout à fait du même ordre que la valeur initiale; à cette température de 905°-910° C., la courbe de dissociation monte, en effet, déjà rapidement, comme on le verra page 76, et le moindre écart de température produit une erreur de plusieurs millimètres sur la tension; d'ailleurs, à une température bien inférieure, Ephraïm et Michel ont considéré les nombres 47 et 52 comme identiques.

Composition approximative du produit. — Si H²Ca synthétique était à 100 o/o, nous aurions la proportion : 66 o/o de H²Ca, 34 o/o de Ca; par conséquent, une teneur en calcium bien inférieure à celle de l'essai limite (c) d'Ephraïm et Michel (66 o/o de calcium).

(1) Il n'y a pas lieu de la déterminer de façon précise; sa constance, seule, a de l'importance.

En réalité, cette proportion est inexacte : 1) l'hydrure synthétique n'est pas à 100 0/0, mais a une teneur d'environ 85 0/0 ⁽¹⁾; de ce fait, le poids de H^2Ca est ramené à 1,70 g.; le reste est, soit de l'oxyde, soit du nitrure, soit même du calcium métallique. Pour simplifier, comptons le reste, soit 0,3 g. pour du calcium métallique (ce qui est certainement faux); nous aurons donc, au total :

$$\begin{array}{rcl} H^2Ca : & & 1,70 \\ Ca : & 1 + 0,3 = & 1,3 \end{array}$$

soit une proportion de 56 0/0 de H^2Ca , 44 0/0 de Ca (Teneur encore bien au-dessous de la limite).

2) La quantité du calcium est inférieure à cette valeur 44 0/0 car, lors de la fermeture du tube et après chauffage de l'appareil, une partie du calcium métallique s'est combinée à l'oxygène et à l'azote de l'air ⁽²⁾.

CONCLUSION

1^o Pour un produit relativement pauvre en calcium libre nous avons retrouvé la pression primitive après avoir procédé à un prélèvement d'hydrogène.

2^o Nous avons pu nous rendre compte, par l'allure de la courbe tracée, que la tension tend à se rétablir d'abord très vite, puis de plus en plus lentement pour arriver, au bout d'un temps plus ou moins long, à atteindre la valeur de début.

(¹) Nous disons « environ » : les analyses, en effet, ne peuvent donner des chiffres certains : un hydrure obtenu avec du calcium non fondu ne peut, en toute exactitude, être considéré comme homogène.

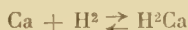
(²) Voir calcul approximatif du calcium nécessaire pour faire le vide dans l'espace clos du tube de fer page 63.

2. — Essais méthodiques.

Pour ces essais, nous choisissons une température inférieure à la précédente : la valeur absolue de la tension est ainsi sujette à de faibles écarts pour de légères variations de la température. L'index du régulateur est fixé à la division 78 du galvanomètre correspondant à une température intérieure voisine de 850° C. (1).

La matière première est de l'hydrure préparé *directement* dans le tube de fer par action de l'hydrogène sur le calcium.

Rappelons que si l'on considère la réaction :



on en déduit que :

1 g. de calcium exige $\frac{22400}{40} = 560$ cm³ d'hydrogène (à 0° C. et 760) pour se transformer en $\frac{42}{40} = 1,05$ g. de H²Ca.

1 g. de H²Ca exige $\frac{22400}{42} = 533$ cm³ d'hydrogène (à 0° C. et 760) pour sa formation.

Essai A.

Volume utile de l'appareil : 500 cm³ à 21° C.

Poids de calcium employé : 1,58 g.

Ce poids est déterminé par pesée ; effectivement, cette valeur est trop élevée ; un calcul approximatif, tenant compte du volume d'air de l'espace clos (13 cm³ environ), permet de ramener à 1,5 g. la quantité de calcium libre ; et encore,

(1) Même remarque que page 61. Nous pouvons, d'autre part, à cette température, réaliser une pression supérieure à la tension de dissociation.

nous négligeons l'oxydation au moment de la fermeture ; donc, en chiffre rond : 1,5 g. (Valeur maximum).

Volume d'hydrogène théoriquement nécessaire pour transformer 1 g. 5 de calcium en hydrure : 840 cm^3 (à 0° et 760), volume correspondant à 1,57 g. de H^2Ca .

Première opération : Introduction progressive d'hydrogène.

Première introduction : 463 cm^3 ramenés à 0° C. et 760 mm.

Quand l'absorption est terminée — ce que l'on reconnaît aux faibles variations de pression dans les deux sens indiquant le voisinage de l'équilibre — nous lisons une pression de 72 mm.

Deuxième introduction : 138 cm^3 mesurés à 0° C. et sous 760 mm.

Le lendemain, l'équilibre est réalisé avec une pression : 73 mm.

Troisième introduction : 137 cm^3 mesurés à 0° C. et sous 760 mm.

Le jour suivant, nous retrouvons la tension : 73 mm.

Nous laissons refroidir l'appareil ⁽¹⁾ : il reste une pression de 52 mm. 7 à 17° C. représentant $32,6 \text{ cm}^3$ d'hydrogène mesurés à 0° C. et sous 760 mm.

Nous faisons le vide et nous chauffons à nouveau ; en quelques heures, on lit une tension fixe : 74 mm.

Calculs relatifs à cette première opération. — Volume total d'hydrogène absorbé par le calcium :

Le volume total absorbé est : $463 + 138 + 137 = 738 - 32,6 = 705,4 \text{ cm}^3$ à 0° C. et sous 760 mm.

Proportion de H^2Ca formé à chaque introduction :

(¹) Le refroidissement se produisant par suite de la coupure brusque du courant de chauffe se poursuit assez rapidement et, très vite, la paroi mince cesse, pratiquement, de fonctionner ; il y a donc peu d'hydrogène fixé à nouveau par le calcium ; on peut admettre que le système passe, peu modifié, à la température ordinaire.

Le calcul est facile à faire, puisque, après chaque introduction d'hydrogène, la tension se fixe à la même valeur, 73 mm.; et nous savons que, après refroidissement, le volume d'hydrogène trouvé, non absorbé, est de 32,6 cm³; on a donc :

Après la troisième introduction, une absorption réelle de 705,4;
d'où :

$$\text{H}^2\text{Ca pour 100} = \frac{100 \times 705,4}{840} = 88,7$$

Après la deuxième introduction, l'absorption est :

$$463 + 138 - 32,6 = 568,4 \text{ cm}^3$$

d'où :

$$\text{H}^2\text{Ca pour 100} = \frac{100 \times 568,4}{840} = 67,6$$

Après la première introduction, l'absorption est 463 - 32,6 = 430,4 cm³

d'où :

$$\text{H}^2\text{Ca o/o} = \frac{100 \times 430,4}{840} = 51,2.$$

Deuxième opération : Aspiration d'une partie de l'hydrogène.

Opérant de façon inverse, nous avons extrait, au moyen de la pompe Sprengel, successivement :

15 cm³ 3 d'hydrogène mesurés à 0° C. et sous 760 mm.; la pression est ainsi ramenée à 41,5 mm.. Peu à peu, la tension s'est rétablie à 73 mm.

15 cm³ d'hydrogène mesurés à 0° C. et sous 760 mm.; la pression devient 42.9 mm. Six heures après, la pression est remontée à 73 mm.

Calculs relatifs à cette deuxième opération.

Nous sommes parti d'un produit contenant 705.4 cm³ d'hydrogène fixés.

Après le premier pompage, il reste : $705,4 - 15,3 = 690,1 \text{ cm}^3$

d'où :

$$\text{H}^2\text{Ca o/o} = \frac{100 \times 690,1}{840} = 82,1.$$

Après le deuxième pompage, il reste : $690,1 - 15 = 675,4 \text{ cm}^3$

d'où :

$$\text{H}^2\text{Ca o/o} = \frac{100 \times 675,4}{840} = 80,4.$$

Résumé de l'essai A.

En définitive, la tension de l'hydrogène a été déterminée pour des produits ayant une teneur en hydrure égale respectivement à :

51 68 80 82 et 89 o/o.

Dans tous les cas, la pression lue est constante et égale à 73 mm. pour la température considérée. Toutes ces teneurs correspondent respectivement aux quantités *maximum* de calcium suivantes : ⁽¹⁾

49 32 20 18 et 11 o/o.

Toutes ces valeurs sont nettement inférieures à la limite maximum (66 o/o) indiquée par Ephraïm et Michel (cf. p. 59); selon ces auteurs, nous devrions donc constater une grande variation dans la tension.

Essai B.

Volume utile de l'appareil (vérifié) : 500 cm^3 .

Poids de calcium pesé : $1,73 \text{ g}$.

Poids de calcium approximativement corrigé : $1,68 \text{ g}$.
(Volume de l'espace clos : $10,6 \text{ cm}^3$).

⁽¹⁾ Les calculs précédents ont été effectués en $\text{H}^2\text{Ca o/o}$ à cause de l'incertitude relative à la quantité de calcium libre.

Température de l'essai B : sensiblement la même que la précédente (division 78 du régulateur ⁽¹⁾).

Volume d'hydrogène absorbé (à 0° et 760) : 515,5 cm³.

Calcul de H²Ca o/o : $\frac{100 \times 515,5}{940,8} = 54 \text{ o/o}$.

Teneur maximum de Ca libre correspondante : 46 o/o.

Tension obtenue : 71-72 mm.

L'essai B confirme donc l'essai A.

CONCLUSION

Les expériences précédentes n'ont pas confirmé les conclusions d'Ephraïm et Michel : la tension reste constante quand la teneur en calcium varie dans de larges limites.

Du reste, nos recherches ultérieures ont corroboré ce résultat : lors du tracé de la courbe (p. 74), nous avons employé des matières premières de teneur en hydrure absolument quelconque ; toujours, nous avons retrouvé, pour la température correspondant aux essais A et B, une tension de 71 à 73 mm.

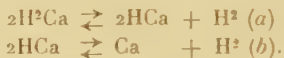
Est-il possible, en terminant, d'expliquer les nombres et les déductions d'Ephraïm et Michel ? A notre avis, très simplement : par la seule volatilité du calcium (cf. p. 43) : le calcium sublimé absorbe une partie de l'hydrogène ; la tension lue est donc *plus faible* que la tension véritable ; si la proportion de calcium libre vient à croître, on sait que la quantité de métal volatilisée devient d'autant plus importante (souvent plus de 10 o/o en quelques heures d'après Kassner et Stempel (79) ; le calcium déposé dans les parties froides du tube peut être suffisamment abondant pour absorber l'hydrogène quasi au fur et à mesure de sa libération par le jeu de la dissociation ; finalement, on a décom-

(1) Il peut y avoir une petite imprécision du fait que la soudure du couple extérieur peut avoir été légèrement déplacée (par rapport à l'essai A).

posé tout le produit et, alors, on ne lit plus la tension de dissociation de l'hydruire à la température considérée, mais bien à la température du lieu de sublimation ; il en résulte une tension *faible* et *fixe* puisque la teneur initiale en calcium n'intervient pas.

§ 2. — DISCUSSION AU SUJET DU SOUS-HYDRURE

Nous avons signalé (p. 41) deux mémoires concluant à la formation intermédiaire d'un sous-hydrure HCa et à l'existence de deux courbes de dissociation :



Nous devons maintenant aborder cette question et la discuter.

1. — Moldenhauer et Roll-Hansen (cf. p. 39) ont, pour appuyer leur thèse, hydrogéné du calcium avec la quantité d'hydrogène correspondant à la formule $\text{HCa}^{(1)}$ et ils ont obtenu (tableau III, p. 40) des tensions plus faibles qu'avec l'hydruire technique, tensions qu'ils ont attribuées à HCa .

Critique théorique de cette assertion. — La déduction de Moldenhauer et Roll-Hansen est très osée et nous nous associons complètement aux judicieuses observations de Marino *loc. cit.* (50), qui conteste cette manière de voir : dans les conditions où opèrent les auteurs précités, il n'est pas possible de conclure de la mesure de la tension à l'existence ou à la non-existence d'une combinaison telle que HCa ; la raison en est toujours la même : la volatilité du calcium interdit toute lecture correcte ; au risque de nous répéter (cf. p. 67) disons qu'on lit, non pas la tension à la température mesurée, mais bien celle du produit à la tempé-

(¹) D'après le calcul de la page 63 : 1 g. de calcium exige 280 cm³ d'hydrogène (à 0° et 760) pour se transformer en HCa .

rature des parties froides où le calcium s'est condensé ; aussi, Moldenhauer et Roll-Hansen ont-ils cru trouver deux tensions pour la même température : la première se rapportant à l'hydrure riche sans excès de calcium (¹), la deuxième, à l'hydrure pauvre et mélangé à un excès de calcium ; en réalité, ces deux tensions se rapportent, l'une à la température effectivement mesurée au niveau de la soudure chaude du couple, l'autre à celle (inconnue) du point de sublimation.

Toute conclusion relative au sous-hydrure émise dans ces conditions est donc dénuée de valeur.

Etude expérimentale. — La méthode au tube de fer à paroi semi-perméable nous a permis de vérifier qu'une variation très étendue de la quantité de calcium en excès ne donne lieu à aucun écart appréciable sur la tension.

L'essai A (p. 63) est susceptible de nous donner une indication de plus : après la première introduction d'hydrogène, le volume de ce gaz fixé est de l'ordre du volume nécessaire à la formation de HCa (430 cm³ ; volume théorique pour HCa pour le poids de calcium mis en œuvre : 420) ; la tension trouvée n'accuse aucune différence avec celle des hydrures plus riches ; mais, un nouvel essai, l'essai C, a définitivement tranché la question.

Essai C.

Poids de calcium employé	2,2 g.
Volume d'hydrogène introduit.	400 cm ³
Volume d'hydrogène théorique pour HCa	
280 × 2,2	616 cm ³
Pression lue (à la température des essais A et B)	72-73 mm.

(¹) Pour lequel la volatilisation du calcium est moins rapide, toutes choses égales d'ailleurs, puisqu'elle ne se fait qu'au fur et à mesure de la mise en liberté du métal.

Nous retrouvons donc la même pression que pour des hydrures riches.

2. — Kassner et Stempel (*loc. cit.* (55) cf. p. 41) admettent les deux équilibres de Moldenhauer et Roll-Hansen, mais trouvent cependant des résultats finalement très différents :

L'équilibre (*a*) est obtenu avec hydrure très riche préparé dans des conditions spéciales et utilisé sans excès de calcium ; les auteurs hydrogènent du calcium à 260-300° C. et disent obtenir ainsi un produit à 96,5 o/o plus actif que l'hydrure préparé à haute température vu sa plus grande surface. Avec un tel hydrure, ils trouvent des tensions supérieures à celles de tous les expérimentateurs⁽¹⁾ ; la courbe (*a*) serait tout à fait reproductible.

Au contraire, avec un produit partiellement hydrogéné ou avec l'hydrure précédent additionné d'un excès de calcium, ils auraient le second équilibre *b* ; la courbe (*b*) est analogue à la courbe n° 1 de Moldenhauer et Roll-Hansen et elle est, par ailleurs, beaucoup plus difficilement reproductible que (*a*).

Les auteurs concluent : la dissociation se fait en deux phases : seuls, ils ont trouvé la courbe (*a*) ; ceux qui ont trouvé une courbe du genre de celle de Moldenhauer ont, en réalité, dissocié HCa, mais pas H²Ca.

A cette théorie nous ferons plusieurs objections :

Courbe (b). — D'après Kassner et Stempel, la courbe (*b*) est relative au *deuxième* équilibre :



Moldenhauer et Roll-Hansen trouvent sensiblement la même courbe pour le *premier* équilibre (voir tableau II, p. 39).



(¹) Y compris les nôtres qui ont été publiées sensiblement en même temps que celles de Kassner et Stempel (2^e semestre 1929).

Cette transposition des rôles, si nous osons ainsi parler, n'est pas faite pour éclairer l'aspect du problème ; et alors une question vient immédiatement à l'esprit : que représente la deuxième courbe de Moldenhauer et Roll-Hansen, celle qui concrétisait, pour eux, le deuxième équilibre (tableau III, p. 40) ?

Autrement dit, Kassner et Stempel ont essayé de faire une synthèse de leur travail et des travaux antérieurs, mais ils ont omis de nous dire le rôle à attribuer à la troisième courbe de l'ensemble. Faut-il faire intervenir un sous-hydrure encore moins hydrogéné ? Nouvelle hypothèse qui a tout autant de raison d'être que la première.

Il nous semble plus rationnel de nous en tenir au fait déjà établi : en supprimant la volatilité du calcium, on a une courbe unique, donnant, d'ailleurs, des tensions en général supérieures à celles de Moldenhauer et Roll-Hansen, courbe qui est, de plus, reproductible.

Courbe (a). — On ne peut évidemment invoquer la volatilité du calcium pour expliquer les plus fortes tensions données par Kassner et Stempel pour leur hydrure riche et il faudrait suivre leur technique qui malheureusement est à peine esquissée dans le mémoire, mais :

1° Les auteurs constatent une certaine dissolution — faible, il est vrai — de l'hydrogène dans l'hydrure, et ils signalent la nécessité de pomper d'abord « un peu » d'hydrogène (« etwas Wasserstoff ») ⁽¹⁾.

Avec addition de calcium libre — qui, nous l'avons prouvé, n'a pas d'influence — on n'a pas à craindre la présence d'un excès d'hydrogène : il serait immédiatement absorbé et il est de pratique courante, dans les études de dissociation, de mettre d'avance l'un des produits de la décomposition.

(1) « Das Abpumpen von etwas Wasserstoff ist notwendig, da das Hydrid beim Erhitzen infolge Abgabe von gelöstem Wasserstoff schwach gast. » (*Loc. cit.*, (55) p. 86),

2° Si la courbe (a) correspond à l'hydrure riche et la courbe (b) à l'hydrure pauvre, on devrait, partant de la courbe (a), par pompage d'hydrogène, retomber sur la courbe (b) ; or, les auteurs n'ont pu réaliser ce passage de (a) à (b).

3° Quelle est la ligne de démarcation entre hydrure riche et hydrure pauvre ?

Moldenhauer et Roll-Hansen ont opéré avec de l'hydrure technique de Bitterfeld sans ajouter de calcium en excès ; il est vrai qu'ils ne donnent pas expressément la décomposition de leur matière première ; cependant, d'après le brevet déjà cité des « Elektrochemische Werke » de Bitterfeld (*loc. cit.* (58)) la teneur en H^2Ca est d'environ 84 o/o ; les hydrures techniques contiennent, en outre, de la chaux et du nitrure ainsi qu'en témoigne Jaubert, qui parle d'un hydrure titrant 90 o/o (80).

Il est difficile d'admettre que cet hydrure à 84 o/o se comporte comme HCa , tandis que l'hydrure à 96 o/o se décompose comme H^2Ca ; d'ailleurs, Kassner et Stempel ont préparé des hydrures riches, de teneur variant entre 90 et 96 o/o et ils n'indiquent pas le titre limite au-dessus duquel on a H^2Ca et au-dessous duquel le produit se dissocie comme HCa ; de plus, ils ne disent pas davantage quel poids de calcium libre il faut ajouter à l'hydrure riche pour l'amener à se décomposer comme un hydrure pauvre.

4° Ephraïm et Michel, qui ont émis la théorie que l'on sait sur l'influence du calcium libre, ont calculé, par extrapolation, pour H^2Ca pur, une tension de 290 mm. à 810° C. (cf : p. 422⁽¹⁾). Kassner et Stempel sont très loin de ce chiffre : pour 800° C. ils trouvent 174 mm.

5° S'il y a déshydrogénation en deux stades, il devrait y avoir également hydrogénation en deux phases et on devrait

(1) Kassner et Stempel reprennent un peu la même théorie en attribuant au calcium le rôle qu'on a vu.

remarquer les deux degrés de fixation d'hydrogène lors de la synthèse de l'hydrure; or, Kassner et Stempel l'ont eux-mêmes constaté : les courbes relatives à la vitesse d'hydrogénation ne donnent pas là-dessus d'indications susceptibles d'être retenues. Sieverts (81), qui a étudié l'absorption de l'hydrogène par le calcium, n'a pas non plus trouvé d'indice prouvant l'existence d'un sous-hydrure. Nous-même, lors de l'hydrogénation à froid des métaux alcalino-terreux, n'avons fait aucune remarque à ce sujet (voir : Troisième partie).

6° Reste l'argument des chaleurs de formation; nous en discuterons plus loin (voir p. 87).

CONCLUSION

Nos mesures n'ont pas fait apparaître l'existence d'un sous-hydrure. Hurd et Walker (*loc. cit.*) (56) sont, d'ailleurs, arrivés à la même conclusion avec une méthode identique à la nôtre (voir p. 85) : ils ont mesuré, à 850° C., la tension d'un hydrure donné; puis, la température restant constante, ils ont pompé l'hydrogène en plusieurs fois, de façon à amener finalement la proportion d'hydrogène à 20 o/o du taux théorique pour faire H^2Ca ; l'équilibre s'est rétabli avec la même pression après chaque aspiration d'hydrogène, aux erreurs expérimentales près.

§ 3. — TRACÉ DE LA COURBE

Les études précédentes ont montré que la courbe de dissociation n'est pas fonction de la composition du produit à traiter. Néanmoins, — vérification ultime —, trois essais ont été faits avec des quantités différentes de calcium et d'hydrogène et, chaque fois, plusieurs points ont été contrôlés; chaque essai dure environ trois semaines; le premier ne

sera pas retenu quant aux résultats, parce que nous n'avions pas encore adopté le couple intérieur; les deux autres ont donné les tensions indiquées dans les tableaux VI et VII.

TABLEAU VI

*Tensions de dissociation de H^2Ca .**Essai n° 1.*

Poids de calcium employé : 1,93 g. Volume d'hydrogène introduit : 647 cm³ (à 0° et 760 mm.).

Températures °C.	Pressions mm. de mercure
815.	31
860.	76-78
890.	146
905.	190
915.	256
925.	328
940.	430
950.	560
965.	711

TABLEAU VII

Tensions de dissociation de H^2Ca *Essai n° 2.*

Poids de calcium employé : 2,25 g. Volume d'hydrogène introduit : 364 cm³ (à 0° et 760 mm.).

Températures °C.	Pressions mm. de mercure
815.	32
860.	78
880.	116
900.	560

Le tableau VIII réunit toutes les données utiles.

TABLEAU VIII

Tensions de dissociation de l'hydrure de calcium.

Points n°	Temp. T°K.	Temp. t°C.	$1/T \cdot 10^3$	Tensions mm. de mercure	Log ₁₀ des tensions
1.	1 088	815	0,919	32	1,505
2.	1 133	860	0,883	78	1,892
3.	1 153	880	0,867	116	2,064
4.	1 163	890	0,860	146	2,164
5.	1 178	905	0,849	190	2,279
6.	1 188	915	0,842	256	2,408
7.	1 198	925	0,835	328	2,516
8.	1 213	940	0,824	430	2,633
9.	1 223	950	0,818	560	2,748
10.	1 238	965	0,808	711	2,852

Représentation graphique.

La figure 10 donne la courbe représentative de la variation de la tension, exprimée en millimètres de mercure, en fonction de la température, mesurée en degrés centigrades.

Si maintenant nous portons, en ordonnées, les logarithmes décimaux des tensions et, en abscisses, les températures absolues, les points représentatifs se rangent de façon satisfaisante suivant une droite (fig. 11).

Précision des résultats.

Notre méthode a éliminé la cause fondamentale des différences observées par les autres expérimentateurs : la volatilité du calcium ; en outre, nous nous sommes efforcé de réduire au minimum les erreurs opératoires : elles sont dues principalement aux lectures de la température et de la pression.

Pour ce qui est de la température, nous avons vu les précautions employées pour assurer et sa constance et sa

mesure ; cependant, c'est de ce côté que réside la source d'erreur la plus grande ⁽¹⁾ ; une variation de 2° ou 3° centigrades dans la partie supérieure de la courbe entraîne un écart absolu dans la pression qui peut atteindre 50 0/0 de la valeur de cette dernière ; la plupart des auteurs enregistrent, d'ailleurs, des différences souvent supérieures ⁽²⁾.



Fig. 10. — Dissociation de l'hydride de calcium.

⁽¹⁾ Sur la précision du régulateur, voir p. 53.

⁽²⁾ Nous avons vu qu'Ephraïm et Michel considèrent comme identiques les nombres 47 et 52 (erreur ; 100 0/0) (v. p. 58). Kassner et Stempel indiquent un essai à 845° C. fournissant une tension de 298 mm., et un autre donnant, à la même température, 316 mm., soit une erreur relative de 6 0/0 (*loc. cit.* référence (55) p. 88 du mémoire Kassner).

La lecture de la pression à 1 mm. près est donc grandement suffisante et les décimales seraient tout à fait illusoires.

Il s'ensuit que les nombres consignés dans le tableau VIII n'ont pas, *en valeur absolue*, la même précision : les pre-

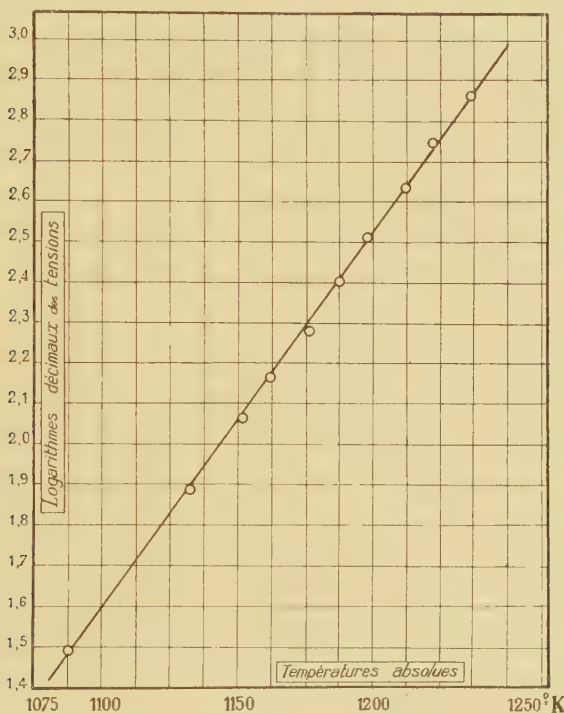


Fig. 11. — Dissociation de l'hydrure de calcium.

mières tensions inscrites (correspondant au début de la courbe) sont données à ± 2 mm. près ; celles qui suivent, au fur et à mesure que la courbe monte plus rapidement, présentent une marge d'écart beaucoup plus grande ⁽¹⁾, varia-

⁽¹⁾ Et non uniformément une erreur absolue de ± 2 ou ± 4 mm. comme il a été porté à tort dans la note aux *C. R. de l'Acad. des Sciences* précédemment citée.

ble, d'ailleurs, avec la position de leurs points figuratifs (voir graphique fig. 10); cette imprécision des derniers points tient à la nature du phénomène étudié.

Si nous considérons, par contre, l'*erreur relative*, elle est beaucoup plus constante naturellement.

Pour être complet, nous ajouterons que nous n'avons, d'autre part, pas poussé nos investigations plus avant dans les hautes températures, parce que la paroi mince ne résiste pas bien et son usage n'offre plus de sécurité dans les résultats.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RÉSULTATS

§ I. — RECHERCHE D'UNE FORMULE APPROCHÉE

Nous avons trouvé la loi empirique de variation de la pression en fonction de la température ; c'est une fonction linéaire de la forme :

$$\log p = aT + b,$$

où p désigne la pression et T , la température absolue.

Si, partant de la droite expérimentale obtenue, nous calculons les coefficients a et b , nous aurons une formule approchée représentative du phénomène. La méthode des moindres carrés a été employée ; on sait que la somme des carrés des écarts est ainsi rendue minimum ; la fonction trouvée réalise bien cette condition ; mais, quand on passe du logarithme au nombre, on trouve, par comparaison avec les chiffres expérimentaux, des différences variables en valeur absolue suivant qu'on envisage les basses ou les hautes températures ; ceci provient de ce que les logarithmes ne croissent pas proportionnellement aux nombres.

Au point de vue pratique, cependant, comme c'est l'erreur relative seule qui importe, on arrive finalement à une formule approchée qui est sensiblement dans les limites des erreurs relatives expérimentales.

Calcul.

Si nous posons :

$$\log p = y = aT + b,$$

nous avons, pour calculer a et b , à appliquer les relations classiques ⁽¹⁾ :

$$a = \frac{\Sigma T_K \Sigma y_K - n \Sigma y_K T_K}{(\Sigma T_K)^2 - n \Sigma T_K^2},$$

$$b = \frac{\Sigma T_K \Sigma T_K y_K - \Sigma y_K \Sigma T_K^2}{(\Sigma T_K)^2 - n \Sigma T_K^2}.$$

Tous calculs faits, on a :

$$a = 0,0091799,$$

$$b = 8,5031.$$

La formule approchée sera donc :

$$\log p = 0,0091799 T - 8,503,$$

dans laquelle p est la pression exprimée en millimètres de mercure, T est la température en degrés absolus.

Cette formule peut être considérée comme suffisante pour les usages courants.

§ 2. — CALCUL DE LA CHALEUR DE FORMATION

Si nous considérons la réaction



la formule isochore de van't Hoff donne :

$$Q_v = - \frac{RT^2}{k} \frac{dk}{dT}$$

en appelant Q_v la quantité de chaleur dégagée à volume constant ou chaleur de formation de 1 molécule de H^2Ca et k la constante d'équilibre ($k = C_{\text{H}^2}$) ⁽²⁾.

Proposons-nous de calculer Q_v .

⁽¹⁾ Voir, par exemple : Fréchet et Romann (82).

⁽²⁾ C_{H^2} représente la concentration de l'hydrogène, soit le nombre de molécules par unité de volume.

1° Si l'on veut avoir une idée de l'ordre de grandeur de Q_v , on peut intégrer cette équation en faisant l'hypothèse que la quantité Q_v reste constante entre deux températures *voisines* considérées T_1 et T_2 . Par ce procédé, la constante d'intégration est facile à éliminer et on a, après intégration et conversion des logarithmes népériens en logarithmes vulgaires :

$$Q_v = \frac{4,571 (\log k_2 - \log k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Si l'on remplace k par sa valeur en fonction de la pression on a :

$$k = C_{H^2(1)} = \frac{P}{RT},$$

soit :

$$Q_v = \frac{4,571 \left(\log \frac{P_2}{T_2} - \log \frac{P_1}{T_1} \right)}{T_2 - T_1} T_1 T_2.$$

Nous ferons, par exemple, le calcul entre les points expérimentaux :

1 et 2, c'est-à-dire pour $T_1 = 1\ 088^\circ \text{ K.}$; $T_2 = 1\ 133^\circ \text{ K.}$; moyenne $1\ 110^\circ \text{ K}$ ou 837° C.

On trouve : $Q_v = 46\ 240 \text{ cal.-g.}$

2 et 3, c'est-à-dire pour $T_2 = 1\ 133^\circ \text{ K.}$; $T_3 = 1\ 153^\circ \text{ K.}$; moyenne $1\ 143^\circ \text{ K.}$ ou 870° C.

On trouve : $Q_v = 49\ 200 \text{ cal.-g.}$

Le coefficient de température pourrait être théoriquement calculé d'après la loi de Kirchoff :

$$C_A - C_B = \frac{dQ_v}{dT}.$$

C_A étant la chaleur spécifique de $(Ca + H^2)$,

C_B étant la chaleur spécifique de H^2Ca à la température de réaction.

Malheureusement, la chaleur spécifique de l'hydruure H^2Ca à haute température n'a pas été déterminée (1). Pour avoir

(1) Les mesures relatives au calcium ont été faites récemment par Zalesinski et Zulinski (85).

des nombres comparables pour le calcium et l'hydrure, on est obligé de se contenter des déterminations de Eastmann et Rodebush (83) et de Günther (84) qui fournissent la chaleur spécifique du calcium et de l'hydrure à -180°C :

$$c_{(-180^{\circ})} = 0,123 \text{ pour Ca (83)}$$

$$c'_{(-180^{\circ})} = 0,065 \text{ pour H}^2\text{Ca (84).}$$

En négligeant la chaleur spécifique de l'hydrogène, nous pouvons déduire de ces indications que le premier membre de la relation de Kirchhoff est positif; il s'ensuit que le deuxième membre, soit $\frac{dQ_r}{dT}$, l'est aussi.

Par conséquent, Q_r doit augmenter quand la température s'élève. Cette déduction est bien conforme au calcul précédent.

2° On peut intégrer l'isochore de van't Hoff en y introduisant immédiatement la valeur de Q en fonction de la température, valeur qui est de la forme :

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2.$$

On calcule la constante d'intégration I au moyen du théorème de Nernst.

Pratiquement, il suffit d'appliquer la formule approchée donnée par Nernst :

$$\log p = - \frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + 1,6,$$

dans laquelle p est exprimé en atmosphères et T en degrés absolus et Q' est la chaleur dégagée à pression constante à la température ordinaire.

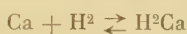
Le calcul donne une chaleur de formation comprise, en chiffres ronds, entre 40 et 41 000 cal.-g.; voici, par exemple, les nombres obtenus pour les 5 premiers points de notre courbe (tableau IX).

TABLEAU IX

*Chaleur de formation de l'hydrure de calcium
calculée d'après le théorème de Nernst*

Point N°	Températures		Tensions	Q
—	° C	° K	mm.	cal.-g.
1	815	1 088	32	41 228
2	860	1 133	78	41 121
3	880	1 153	116	41 003
4	890	1 163	146	40 827
5	905	1 178	190	40 816

Les données thermochimiques relatives à la réaction :



ont été établies calorimétriquement à pression constante et à température ordinaire par Guntz et Bassett (86) qui ont indiqué 46 200 cal.-g.

Une autre mesure a été faite par Brönsted qui a trouvé 45 100 cal. (*loc. cit.* (49)). Enfin, Kamienski (86 *bis*) accuse un nombre de calories encore plus faible : 42 800 $\pm$ 300.

La concordance est, nous le verrons, du même ordre que celle constatée par les autres expérimentateurs.

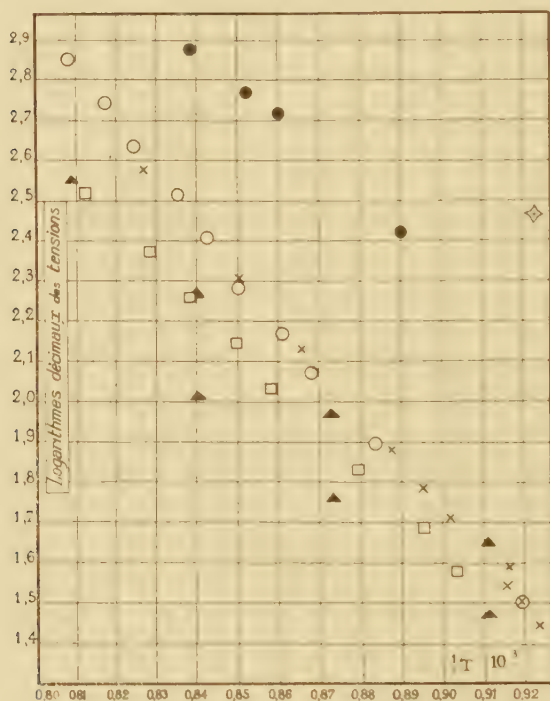
§ 3. — COMPARAISONS DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS AVEC CEUX DES TRAVAUX CITÉS

Des discussions antérieures ressort déjà la plus grande partie du travail de comparaison ; nous n'avons que quelques mots à ajouter.

Nous avons réuni dans un graphique unique (fig. 12) les résultats des principaux expérimentateurs, tout au moins de ceux qui ont opéré dans le même domaine de température. Ce graphique porte en ordonnées les logarithmes décimaux des pressions et, en abscisses, le produit $1/T \cdot 10^3$, T étant la température absolue.

Pour résumer, nous retiendrons les conclusions suivantes :

1° Si l'on se réfère au premier travail en date, celui de Moldenhauer et Roll-Hansen, on voit que nos résultats en diffèrent pour deux raisons :



LÉGENDE

- ▲ Moldenhauer et Roll-Hansen (1913).
- ◆ Ephraïm et Michel (1921).
- ◻ Kraus et Hurd (1923).
- Kassner et Stempel (1929).
- Remy-Genneté (1929).
- × Hurd et Walker (1931).

Fig. 12. — Comparaison des résultats des divers expérimentateurs.

a) Ils donnent des tensions en général supérieures, parce qu'elles sont corrigées de l'erreur due à la volatilité du calcium ;

b) Ils n'ont pas mis en évidence l'existence du sous-hydrure.

2° Nos expériences ont été, aux erreurs opératoires près, confirmées, par celles, plus récentes, de Hurd et Walker (*loc. cit.*, réf. (56)).

Hurd et Walker ont employé une méthode identique à la nôtre : ils ont choisi comme métal perméable à l'hydrogène, non pas le fer, mais le nickel ; le calcium est enfermé dans un tube de nickel constitué par du métal de 1 mm. d'épaisseur ; le tube n'est pas soudé mais obturé avec des tampons coniques coincés à chaque extrémité. Le nickel fonctionne bien comme paroi semi-perméable sauf à haute température où il s'attaque⁽¹⁾ ; l'équilibre s'établit en huit jours à 800° C ; l'appareil lui-même est en quartz et la pression est mesurée au cathétomètre à 1/10^e de millimètre près. La température est lue au moyen d'un couple dont la soudure est placée entre le tube de quartz et le four, à la hauteur du petit tube de nickel.

Il est, selon nous, tout à fait superflu de mesurer la pression au cathétomètre à 0,1 mm. près pour les raisons indiquées page 75 ; d'ailleurs, la température n'a pas été prise à l'intérieur du tube, par conséquent, sans avoir à connaître exactement le dispositif expérimental, on peut dire que l'erreur de température commise corrobore encore la remarque ci-dessus.

Ces observations faites, il est très intéressant de constater l'accord de nos nombres. Rappelons, d'autre part, que Hurd et Walker n'ont pas, non plus, confirmé l'existence d'un sous-hydrure.

3° Pour ce qui est du domaine de la température ordinaire,

(1) A haute température, un alliage Ni Ca se forme, alliage qui n'est plus perméable à l'hydrogène.

exploré par Hüttig et Brodtkorb (*loc. cit.*, réf. (53)), nous ne l'avons pas envisagé ici ; cependant, une remarque s'impose : avant de conclure à un phénomène de dissociation à la température ordinaire, il faut, à notre avis, éliminer toute autre cause de dégagement possible d'hydrogène : il y aurait lieu d'opérer avec du calcium redistillé qui n'a jamais été en contact avec l'air, hydrogéné dans l'appareil même de distillation et de mesurer la tension sans sortir l'hydrure ; un hydrure qui a été soumis, même quelques instants, à l'action de l'atmosphère, est sujet à caution : il suffit d'une trace d'humidité pour qu'il y ait dégagement d'hydrogène et même, après avoir fait plusieurs fois le vide sur l'hydrure, on ne peut être absolument certain que la tension ne provient pas de l'eau en présence, ainsi que l'a signalé Stempfel (87) (1).

Chaleurs de formation.

Pour ce qui est de la quantité de chaleur mise en œuvre, la comparaison entre les divers auteurs exige que l'on fasse le calcul de la même façon.

Si l'on adopte l'hypothèse de la dissociation unique :



la quantité de chaleur trouvée s'applique à *une* molécule de H^2Ca et on obtient directement la chaleur de formation de l'hydrure.

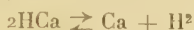
Si, au contraire, on fait l'hypothèse de la dissociation en deux stades, on a, d'abord, la réaction :



Les formules employées donnent donc la chaleur de formation de $2\text{H}^2\text{Ca}$ à partir de $2\text{H}\text{Ca}$, car elles se rapportent à

(1) Voir à ce sujet troisième partie, page 102.

une molécule d'hydrogène ; il faut donc diviser le nombre trouvé par 2 ; la deuxième réaction :



donne lieu à la même remarque.

Certains auteurs ne semblent pas avoir toujours tenu compte de cette observation.

De plus, il est évident qu'il faut comparer seulement les nombres obtenus par les mêmes formules (van't Hoff ou Nernst).

Ceci posé, on peut constater notre bon accord avec Hurd et Walker qui a employé la formule de van't Hoff.

Kassner et Stempel ont trouvé des tensions qui conduisent à des quantités de chaleur inférieures aux nôtres (le calcul étant fait comme nous l'avons dit).

Quant à la pression extrapolée et indiquée par Ephraïm et Michel comme devant correspondre à la tension de dissociation de l'hydrure pur, soit 290 mm. à 810° C. (voir p. 42), elle fournit, si on lui applique la formule de Nernst, une chaleur de formation égale seulement à 36.000 cal.-g. environ ⁽¹⁾.

Note sur l'argument des chaleurs de formation en faveur de l'hypothèse de l'existence du sous-hydrure HCa.

Nous avons fait allusion à cet argument page 73. En réalité, du calcul des quantités de chaleur on ne peut rien conclure pour ou contre la théorie du sous-hydrure : en effet, ce qui précède a montré que les calories calculées varient du simple au double suivant qu'on fait l'une ou l'autre hypothèse concernant le processus de dissociation ; c'est donc faire une pétition de principe que conclure du résultat du calcul à un fait positif pour ou contre l'existence de HCa ; ainsi, peut-on constater que Roll-Hansen, qui avait fait le calcul

(1) Ce calcul ne figure pas au mémoire d'Ephraïm et Michel mais a été fait à titre comparatif.

dans sa thèse (*loc. cit.*, réf. (48-*b*)), a indiqué des nombres moitié plus faibles lors de la publication qu'il a faite postérieurement avec Moldenhauer (*loc. cit.*, réf. (48-*a*)), parce qu'il a mis en harmonie son calcul et son hypothèse (1).

(1) A propos de l'essai de dissociation de l'hydrure de baryum relaté page 1, mentionnons que la bibliographie sur le sujet est très restreinte; elle figure à l'index sous les références (88) à (91).

TROISIÈME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ABSORPTION DE L'HYDROGÈNE PAR LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX ET LE LITHIUM.

ACTION DE L'HYDROGÈNE A FROID SUR CES MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Les données bibliographiques au sujet de l'absorption de l'hydrogène par les métaux alcalino-terreux et le lithium présentent des divergences, notamment pour le calcium qui, naturellement, a été le plus étudié.

Calcium

Il ressort des travaux antérieurs effectués sur ce métal que la température de début de la réaction dépend essentiellement de l'échantillon envisagé.

Moissan (92) ne constate aucune réaction à la température ordinaire (1). Dafert et Micklauz (93) sont du même avis ; par

(1) Rappelons que le calcium de Moissan était obtenu par cristallisation dans le sodium.

contre, von Lengyel (94) indique une réaction lente à cette température; de même, Sieverts (95) signale que *certain*s échantillons de calcium absorbent l'hydrogène dès la température ordinaire. Hüttig (96), en dissolvant du calcium dans de l'ammoniac liquide et laissant ensuite évaporer l'ammoniac, obtient une forme de métal très ténue et très active qui absorbe l'hydrogène à la température du laboratoire. Remarquons en passant que, dans ce cas, l'on n'a pas affaire à du calcium métallique pur. En résumé, l'action à la température ordinaire est donc exceptionnellement indiquée.

Les auteurs sont généralement d'accord pour admettre que, la température s'élevant, *tous* les échantillons de calcium sont actifs (cf. Sieverts *loc. cit.*, réf. (95)); mais, le désaccord réapparaît pour l'indication de la température de début de réaction: Winkler (97), qui chauffe le mélange chaux-magnésium dans l'hydrogène, ne donne pas la température d'absorption; Moissan (*loc. cit.*, réf. (92)) ne précise pas: « Lorsque le calcium atteint le rouge sombre », il y a combustion avec incandescence. Les autres expérimentateurs constatent presque tous que l'absorption se fait en deux stades.

Premier stade. — L'absorption commence :

De 150° à 300° C. suivant Sieverts (*loc. cit.*, réf. (95)).

De 260° à 300° C. selon Kassner et Stempel (98).

A partir de 300° C., d'après Dafert et Micklausz (*loc. cit.*, réf. (93)),

A 300°, 353, 400° C. suivant les échantillons, si l'on en croit Ephraïm et Michel (99).

De 380° à 450° C. pour Hüttig et Brodkorb (100). Ces auteurs insistent tout particulièrement sur l'influence exercée par :

- a) Les impuretés du calcium,
- b) L'état de propreté et les dimensions de la surface,
- c) La forme des morceaux,
- d) L'état de « vieillissement » (Alterung) du produit; ils

citent l'exemple d'une préparation conservée à l'abri de la lumière pendant 9 mois et se montrant absolument inactive à 450° C.; fondu dans le vide, le métal s'est rajeuni en quelque sorte et redevient actif.

A 400°, d'après Brönsted (101).

Quelle que soit la température indiquée par les divers auteurs, le premier stade se traduit par une vive absorption; puis, la réaction se ralentit et il faut augmenter la température pour constater une nouvelle action.

Presque tous les chercheurs expliquent la fin du premier stade par la formation d'une croûte superficielle d'hydrure qui empêche l'hydrogène d'atteindre le métal; Ephraïm et Michel (*loc. cit.*, réf. (99)) ne sont pas de cet avis: le métal étant soluble dans l'hydrure, il n'est pas possible, pour ces auteurs, d'avoir un noyau métallique inattaqué entouré d'une couche protectrice d'hydrure. Quoi qu'il en soit, en chauffant davantage on atteint le deuxième stade.

Deuxième stade. — Suivant Hüttig et Brodkorb (*loc. cit.*, réf. (100)), c'est à 550° C., qu'une absorption vive reprend.

Sieverts (*loc. cit.*, réf. (95)) indique une température supérieure à 600° C.

Enfin, Kassner et Stempel (*loc. cit.*, réf. (98)) ont fait des mesures systématiques de la vitesse d'absorption; ils ont constaté que cette vitesse diminue quand la température augmente; cependant, en prolongeant la durée de l'hydrogénation, on peut réaliser cette dernière même à plus haute température; ainsi, alors qu'à 270° C. il suffirait de 30 minutes pour obtenir un hydrure à 96,3 o/o, il faudrait à 500° C. 150 minutes. Pour que la vitesse d'hydrogénation reprenne une valeur importante il faut arriver au voisinage du point de fusion du calcium (Les auteurs ne donnent, d'ailleurs, aucun chiffre pour cette région de température).

Baryum.

Winkler (102), qui traite le mélange baryte-magnésium, obtient l'hydrure au rouge vif.

Guntz (103) prépare ce même hydrure en chauffant de l'amalgame de baryum dans un courant d'hydrogène : « Vers 1000° C., dit-il, l'amalgame perd une partie de son mercure ; mais il faut chauffer jusque 1200° et même 1400° C. pour obtenir H^2Ba ».

Gautier (104) hydrogène l'alliage cadmium-baryum (à 45 o/o de Cd environ) ; l'absorption du gaz commence vers 350° C. « Si la température s'élève, à partir d'un certain moment, de l'hydrogène se dégage, puis, une nouvelle absorption se produit vers 570° C., température à laquelle le cadmium de l'alliage distille assez rapidement : de plus, l'hydrure de baryum a la curieuse propriété d'absorber lentement, dès la température ordinaire, de notables quantités d'hydrogène ».

Les trois auteurs précités n'opéraient pas avec du métal préparé préalablement, mais :

Dafert et Micklausz (*loc. cit.*, réf. 193) emploient du baryum obtenu par la méthode rendue classique par Guntz et redistillé plusieurs fois : ils observent un début de réaction vers 120° C., si le baryum est très divisé et, en tout cas, une vive réaction à 170-180° C.

Ephraïm et Michel (*loc. cit.*, réf. 99) donnent 732-800° C. comme température de réaction commençante suivant l'échantillon de métal employé.

Strontium.

Winkler (*loc. cit.*, réf. 97), avec le mélange strontiane-magnésium, obtient l'hydrure au rouge.

Gautier (105) prépare l'hydrure de strontium de façon

analogue à celle décrite pour l'hydrure de baryum : il hydrogène l'alliage strontium-cadmium ; à 340° C., il y a absorption, mais, à 470° C., une partie de l'hydrogène se dégage à nouveau ; à 570° C., se produit une nouvelle réaction (même remarque que pour l'hydrure de baryum).

Guntz et Røederer (106) partent de l'amalgame de strontium à 8 o/o et obtiennent l'hydrure à 700° C.

Parmi les chimistes qui ont hydrogéné le métal obtenu dans une opération préalable, citons ;

Glascoek (107), qui dit simplement : « L'hydrogène s'unit avec le métal chauffé » ; Dafert et Micklauz (*loc. cit.*, réf. (93)), qui donnent 215° C. comme température de réaction commençante et 260° C. comme température de vive absorption ; ils n'ont pas confirmé l'assertion de Gautier ; enfin, Ephraïm et Michel (*loc. cit.*, réf. (99)), qui indiquent 600 et 774° C. pour deux échantillons différents.

Lithium.

Troost et Hautefeuille (108) ont parlé de l'hydrogénation du lithium : « Le lithium, chauffé à 500° C. dans le gaz hydrogène, sous la pression de 760 mm., absorbe 17 fois son volume de ce gaz ». Mais, c'est Guntz qui a, en réalité, le premier étudié l'hydrure de lithium (109).

La bibliographie relative à l'hydrure de lithium peut ainsi se résumer :

Aucun auteur ne signale l'absorption de l'hydrogène par le lithium à la température ordinaire : Dafert et Micklauz (110) disent expressément que le lithium ne réagit pas avec l'hydrogène à cette température.

Il reste donc que c'est *seulement à chaud* qu'il y a réaction. Moissan ne donne aucune indication de température (111) ; les autres chimistes décrivent, comme pour le calcium, une absorption en deux stades, chacun des stades

commençant à des températures quelque peu différentes suivant les expérimentateurs.

Premier stade. — Ephraïm et Michel (112) nomment « période d'induction » une période commençant à 300° C. pendant laquelle on peut hydrogéner en très grande proportion le lithium à condition de prolonger assez longtemps l'action de l'hydrogène.

Guntz (*loc. cit.*, réf. (109)) indique, sans préciser : « un peu avant le rouge ».

Dafert et Micklauz (*loc. cit.*, réf. (110)) donne 440° C. pour le début de l'absorption.

Moers (113) situe ce commencement de réaction, qu'il dit superficielle, de 400 à 540° C.

Deuxième stade. — La réaction vive accompagnée d'incandescence se fait au rouge vif, d'après Guntz (*loc. cit.*, réf. (109)) ; entre 600 et 630° C., suivant Moers (*loc. cit.*, réf. (113)) ; de 580 à 660° C., selon Ephraïm et Michel (*loc. cit.*, réf. (112)) ; à 710° C. seulement, si l'on en croit Dafert et Micklauz (*loc. cit.*, réf. (110)).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cet aperçu bibliographique montre bien le caractère que nous signalions plus haut à propos du calcium : incertitude de la température de réaction qui est fonction de l'échantillon considéré.

Nous retrouverons le même fait pour les combinaisons de l'azote avec ces mêmes métaux alcalino-terreux (et avec le lithium) (1).

(1) Voir page 140 et note (1), page 119.

CHAPITRE II

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE BARYUM A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Principe.

Du baryum, préparé suivant la méthode Guntz, a été redistillé avec les précautions décrites page 22. Ce distillat, détaché du réfrigérant, a été conservé dans un flacon à l'émeri bien bouché rempli de gaz carbonique sec suivant le conseil de Guntz (*loc. cit.*, réf. (16)) (1).

L'essai consiste à introduire un fragment de baryum dans un tube muni d'un manomètre à mercure. Après avoir fait le vide, on envoie dans l'appareil de l'hydrogène pur et sec (préparation vue p. 34) à une pression inférieure à la pression atmosphérique et on suit l'absorption au moyen du manomètre.

Appareil.

L'appareil (fig. 13) se compose d'un tube de 25 à 30 cm. de long et de 27 mm. de diamètre; ce tube est en verre et porte un capuchon rodé qui permet de le relier à la pompe à vide et au générateur d'hydrogène (au moyen du robinet K) et, d'autre part, au manomètre à mercure; celui-ci est un tube en U muni d'une échelle graduée; une de ses branches

(1) Ces essais sont antérieurs aux recherches relatées page 148.

communiqué avec l'atmosphère. Le vide est obtenu avec les dispositifs décrits dans la première partie (p. 11). La température est celle du laboratoire, soit 20° C. environ ; elle est suivie au moyen d'un thermomètre. Elle peut, d'ailleurs,



Fig. 13. — Appareil pour l'étude de l'absorption de l'hydrogène par le baryum, à la température ordinaire.

varier de quelques degrés sans que le phénomène soit modifié de façon appréciable. On a soin seulement de faire, autant que possible, les lectures de pression à la même température afin d'éviter les corrections de volume gazeux.

Conduite d'une expérience.

Poids de baryum employé : 1,84 g.

Le métal est introduit dans le tube et on fait le vide.

1^o *Mesure du volume de l'appareil (limité au robinet R).*

La mesure du volume se fait facilement par simple application de la loi de Mariotte : au moyen du mesureur à gaz (décrit p. 35 et représenté fig. 5), on mesure, sous la pression et à la température du moment, 200 cm³ d'air sec, soit :

200 cm³ sous 749,2 mm. (corrigé) et à 21^o C.

Ce volume d'air est introduit dans l'appareil; on lit alors au manomètre une pression de 638,6 mm. correspondant à un volume x , soit :

x cm³ sous 638,6 mm. (corr.), à la même température 21^o C.

La température restant constante, on a :

$$x = \frac{200 \times 749,2}{638,6} = 234,6 \text{ cm}^3.$$

Remarque I. — En réalité, le manomètre étant un manomètre à air libre, la pression se lit : en prenant la pression atmosphérique corrigée, soit 749,2 mm.
en notant la hauteur du mercure dans cha-
cune des branches du manomètre, soit
(en les retranchant) : 445

$$\begin{array}{r} - 334 \\ \hline 111 \end{array}$$

Correction de temp. (1) — 0,4
110,6 110,6 mm.

La pression dans l'appareil est donc : . . . 638,6 mm.

Il y a lieu de remarquer, pour corrections éventuelles, que rigoureusement, le volume ainsi déterminé est limité à la division 445 de la branche du manomètre en communication avec l'appareil.

Remarque II. — *Approximation obtenue dans la mesure du volume.* Cette méthode peut permettre d'atteindre une

(1) Suivant la formule classique de correction manométrique voir page 50.

précision, dans la détermination du volume, bien supérieure à celle dont nous avons besoin pour nos calculs. En effet, si l'on pose :

$$xH_2 = V_1H_1 \quad .$$

on a :

$$x = \frac{H_1}{H_2} V_1$$

soit :

$$H_1 = 749,2 \text{ mm au } 1/10 \text{ près}$$

$$H_2 = 638,6 \text{ mm. à } 1/2 \text{ mm. près}$$

$$V_1 = 200 \text{ cm}^3 \text{ à } 1/2 \text{ cm}^3 \text{ près.}$$

Appelons ΔH_1 et ΔH_2 les limites supérieures des valeurs absolues de l'erreur absolue sur H_1 et H_2 on a ⁽¹⁾ :

Erreur sur le quotient $\frac{H_1}{H_2}$.

$$\Delta \left(\frac{H_1}{H_2} \right) = \frac{1}{H_2} \Delta H_1 + \frac{H_1}{H_2^2} \Delta H_2$$

d'où, en arrondissant les chiffres dans le sens qui convient pour obtenir une limite supérieure de l'erreur :

$$\Delta \left(\frac{H_1}{H_2} \right) = \frac{1}{600} \frac{1}{10} + \frac{800}{600^2} \frac{1}{2} < \frac{3}{2\,000} .$$

Erreur de calcul sur le même quotient.

$$\frac{H_1}{H_2} = 1,176 \text{ au } 1/1000 \text{ près, soit avec une erreur absolue}$$

$$\text{de } \frac{2}{2\,000} .$$

Erreur totale sur le quotient.

L'erreur totale sur le quotient est :

$$< \frac{3+2}{2\,000} = \frac{1}{400} .$$

Erreur sur le résultat.

$$\begin{aligned} \Delta x &= V_1 \Delta \left(\frac{H_1}{H_2} \right) + \frac{H_1}{H_2} \Delta V_1 \\ &= \frac{200 \times 1}{400} + \frac{800}{600} \frac{1}{2} < \frac{4}{3} . \end{aligned}$$

(¹) Nous adoptons les symboles et notations de Vogt (114).

L'erreur de calcul sur le résultat est négligeable vis-à-vis de $4/3$: donc l'erreur absolue totale est inférieure à $4/3$ c'est-à-dire, en chiffres ronds, inférieure à $1,5 \text{ cm}^3$.

Erreur relative.

Comme le volume à mesurer est ici 200 cm^3 , l'erreur relative est inférieure à $0,8 \text{ o/o}$.

2° Introduction de l'hydrogène.

Le volume étant ainsi déterminé, on fait le vide à nouveau et, au moyen du mesureur, on introduit de l'hydrogène pur et sec dans le tube à baryum.

On lit la pression : 639 mm. (corr.) , à 20° C. et on abandonne l'appareil en faisant des lectures du manomètre tous les jours.

Résultats.

L'essai, commencé le 8 avril, s'est terminé 76 jours après, soit le 23 juin, date à laquelle la pression lue est de l'ordre du millimètre. L'absorption s'est donc faite lentement et progressivement ainsi que l'indique le tableau X.

TABLEAU X

Absorption de l'hydrogène par le baryum aux environs de 20° C.

Poids de baryum employé $1,84 \text{ g.}$
 Volume de l'appareil 235 cm^3

Temps jours	Pression mm. de mercure	Temps jours	Pression mm. de mercure
0	639	43	158
1	626	50	97
8	539	57	44
15	473	64	8,6
22	393	70	3,5
29	296	76	<u>1</u>
36	226		

Afin de donner une idée de la vitesse du phénomène, nous avons tracé un graphique (fig. 14) en portant, en ordonnées, les pressions en mm. et, en abscisses, les temps comptés en jours. Nous obtenons ainsi une courbe très régulière ⁽¹⁾.

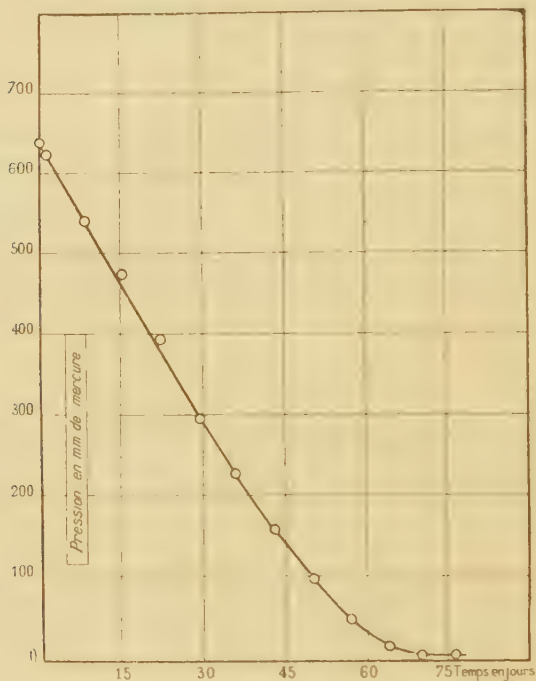


Fig. 14. — Absorption de l'hydrogène, aux environs de 20° C., par le baryum.

Calcul approximatif du volume d'hydrogène absorbé par le baryum.

Volume total de l'appareil : 234 cm³.

1^{re} Volume d'hydrogène au début (ramené à 0° C. et 760 mm.).

(1) Voir remarque 4, p. 130.

Pression d'hydrogène lue 639 mm. (corr.).
 Volume d'hydrogène. 234 cm³

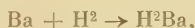
Remarque. — La correction de volume envisagée page 97 n'est pas à faire ici : lors de l'introduction de l'hydrogène, le mercure atteint, dans la branche du manomètre en communication avec le tube, la division 446, alors qu'il atteignait, lors de la mesure du volume, la division 445 ; l'erreur est donc négligeable.

On a donc : 234 cm³ d'hydrogène à 20° C., sous 639 mm., correspondant à x cm³ d'hydrogène à 0° C., sous 760 mm.

$$V_0 = 234 \frac{639}{760} \frac{273}{293} = 183 \text{ cm}^3.$$

2° *Volume d'hydrogène absorbé.* — Il est précisément sensiblement égal au volume précédent, puisque, à la fin de l'expérience, il y a pratiquement le vide dans l'appareil.

La réaction théorique :



correspondrait, pour le poids de baryum mis en œuvre (1,84 g.) à $\frac{22\,400 \times 1,84}{137,4}$, soit environ 300 cm³.

Essai de mesure plus précise de la tension finale.

Nous avons donné la tension finale comme voisine de 1 millimètre ; un manomètre ordinaire ne permet pas d'en dire davantage. Nous avons voulu voir s'il est possible d'obtenir une pression fixe, que l'on pourrait considérer comme la tension de dissociation du produit à la température ordinaire.

La mesure a été réalisée dans un autre tube muni d'un manomètre de large diamètre et à deux branches dont l'une est fermée ; ce manomètre (visible sur la photographie planche I), a 18 cm. de hauteur et 15 mm. de section ; il a été

rempli avec toutes les précautions possibles (mercure propre et sec; élimination, par chauffage et aspiration à la trompe, de toutes les bulles d'air); les lectures se font avec un cathétomètre donnant une précision de 0,03 mm. Le baryum hydruré étant placé dans le tube, on fait le vide au 1/100 de millimètre tout en chauffant légèrement le manomètre et les tubes de jonction pour expulser les gaz adsorbés par le verre; puis on abandonne plusieurs jours à la température du laboratoire; en trois ou quatre jours, on atteint une pression de 1,5 mm. qui reste constante. Le vide est fait à nouveau au 1/100 mm. avec le même soin et quelques jours après, la tension est rétablie; on recommence ainsi un grand nombre de fois; l'essai total a duré quatre mois. Au bout de ce long temps, on lit toujours 1,5 mm. à 19° C. Il semble donc que ce nombre corresponde à la tension de dissociation de l'hydrure à la température ordinaire.

En réalité, nos recherches postérieures nous montrent une cause d'erreur: le baryum employé a été en contact avec l'air, donc a pu absorber une trace d'humidité et il y a lieu de faire ici la remarque que nous avons exposée à propos des travaux de Hüttig et Brodkorb (voir p. 86); la mesure devrait être faite avec du métal vierge de tout contact avec l'air; nous nous proposons d'utiliser la technique que l'on verra plus loin, mais un essai sérieux demandant plusieurs mois, nous n'avons malheureusement pas eu le loisir de recommencer.

Emploi de baryum divisé.

But de la recherche. — Songeant à une application analytique possible ⁽¹⁾ de la propriété du baryum que nous venons de constater, nous avons cherché :

(1) Voir IV^e partie, p. 139.

1° A rendre la préparation du baryum simple et rapide ;
 2° A accélérer, si possible, l'absorption de l'hydrogène par le baryum à froid.

Pour ces deux motifs nous nous sommes adressé à la décomposition explosive de l'azoture de baryum (p. 29 et s.). Les essais d'absorption de l'hydrogène ne peuvent naturellement être pratiqués qu'en petit.

Manipulation. — L'appareil est celui qui a été décrit page 33 et représenté figure 4.

Essai n° 1 :

Poids de N^6Ba employé : 0,4855 g.

Volume d'hydrogène introduit : 8 cm³ mesurés à 22° C., sous 738,7 mm. (corr.).

Pression lue après introduction d' H^2 : 9,6 mm. à 22° C.

Pression lue après 3/4 d'heure : 6,6 mm.

Pression lue après 2 heures : 5 mm.

Pression lue après 24 heures : 2,1 mm.

Pression lue après 48 heures : pression non mesurable avec le manomètre.

N.-B. — La faible pression observée au début, eu égard au volume de l'appareil, tient certainement à ce qu'il y a eu absorption instantanée d'une partie du volume gazeux.

Essai n° 2 :

Poids de N^6Ba employé : 0,6042 g.

Volume total de l'appareil : 260 cm³.

Volume d'hydrogène introduit : 8 cm³ mesurés à 23° 5 sous 750,5 mm.

Pression dans le ballon au moment de l'introduction d' H^2 : 15,5 mm.

Pression dans le ballon après 3 heures : non mesurable avec le manomètre.

On voit que cet essai a été beaucoup plus rapide que l'essai n° 1 ; la décomposition de l'azoture avait été « mieux réussie » du point de vue qui nous intéresse.

CHAPITRE III

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE CALCIUM

I. — Action de l'hydrogène sur le calcium à la température ordinaire.

Matière première.

Le calcium employé est du calcium pur obtenu comme il a été vu page 18; le métal redistillé est conservé dans un flacon émeri bien bouché (éventuellement rempli de gaz carbonique).

§ 1. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU CALCIUM PUR PROVENANT D'UNE PRÉPARATION ANTÉRIEURE.

Cette recherche est tout à fait parallèle à celle qui a été décrite au chapitre précédent pour le baryum : un morceau de calcium est extrait du flacon émeri où il est conservé ; il a l'aspect brillant, propre et inaltéré ; au moyen d'un couteau ou d'une pince coupante, on en prélève un fragment qui est soumis à l'action de l'hydrogène dans l'appareil et avec la technique employés pour le baryum (ci-dessus p. 95 et s.).

Résultat. — Poids de calcium mis en œuvre : 0,896 g.
Pression d'hydrogène au début : 196 mm. à 20° C.

L'essai a duré du 17 juillet au 30 octobre, soit trois mois et demi environ. Pression d'hydrogène le 23 juillet : 195 mm.
Pression d'hydrogène le 30 octobre : 195 mm.

Conclusion. — Un morceau de calcium, exposé, comme nous l'avons fait pour le baryum, à l'action de l'hydrogène, n'absorbe pas ce gaz à la température du laboratoire.

§ 2. — RECHERCHE DE LA TEMPÉRATURE DE DÉBUT DE L'ABSORPTION.
EMPLOI DE CALCIUM EXEMPT DE TOUT CONTACT AVEC L'AIR.

Principe. — L'expérience précédente a montré que le calcium pur ne réagit pas avec l'hydrogène vers 20° C. (tout au moins dans les conditions précitées); ceci confirme, en somme, les travaux antérieurs au nôtre : l'action signalée par quelques auteurs revêt bien, semble-t-il, un caractère exceptionnel. Il nous a paru utile de chercher alors à déterminer, de façon précise, la température pour laquelle l'absorption commence.

Von Antropoff et Germann (115), étudiant l'action de l'azote sur le calcium, ont montré le rôle de catalyseur négatif joué par l'oxygène. Une mesure correcte implique donc, avant tout, l'emploi d'un métal absolument exempt d'oxyde, c'est-à-dire vierge de tout contact avec l'air.

Pratiquement, la technique se résume ainsi : du calcium pur introduit dans l'appareil est distillé à nouveau et condensé sur un réfrigérant; dans une seconde opération, sans ouvrir le tube à distillation, on laisse entrer de l'hydrogène sec et parfaitement exempt d'oxygène puis, au moyen d'un dispositif approprié, on chauffe le calcium *in situ* et on mesure la température de début de l'absorption.

Dispositif expérimental. — Le tube à distillation est toujours celui qui a été décrit page 6 et figure 1. Seul, le réfrigérant est modifié (fig. 15 et 16) : le tube de fer ou de nickel habituellement employé est remplacé par un tube T, en nickel, fermé à l'une de ses extrémités; il a 90 cm. de longueur et 12 mm. de diamètre extérieur et porte un tube latéral T₁. Le tube T, dans la première phase de l'opération

(distillation), continue à jouer le rôle de réfrigérant ; dans la seconde phase (hydrogénation), le tube T est, au contraire, un générateur de chaleur.

Description du tube T fonctionnant comme réfrigérant (fig. 15). — L'arrivée d'eau se fait au moyen d'un tube de verre intérieur t de 90 cm. de long et 8 mm. de diamètre, muni d'un tube latéral t_1 ; le départ de l'eau de refroidissement se fait par la tubulure T_1 . Au fond et à l'intérieur du tube T, est soudé un long fil de l'alliage BTE des Acières d'Imphy (on en verra plus loin la destination) ; ce fil passe dans l'axe du tube t et sort en t_2 sans aucunement gêner le fonctionnement du réfrigérant. La distillation du calcium est menée sans particularité à signaler.

Description du tube T fonctionnant comme générateur de chaleur (fig. 16). — Après la distillation, on arrête la circulation d'eau : au moyen du tube t , on aspire, avec une trompe à eau, le liquide qui reste dans le réfrigérant et on achève de sécher l'intérieur de ce dernier par un courant d'air chaud, enfin, on enlève le tube t .

On a, d'autre part, confectionné un minuscule four électrique de 15 ohms environ en enroulant, sur un tuyau de pipe en terre, du fil de nichrome de 0,4 mm. de section ; le tout est sommairement isolé et calorifugé au moyen de papier d'amiante. On introduit ce petit four F dans le tube T en faisant passer le fil de métal BTE par l'axe du tuyau de pipe P ; les fils d'amenée de courant du four, isolés, sortent par la partie supérieure du tube de nickel T. Le four exige une tension de 30 volts fournie par un transformateur et peut chauffer l'extrémité du tube T à une température de 600° à 700° C (Intensité maximum : 2 ampères).

La température est mesurée au moyen du couple thermo-électrique formé par le fil BTE et le tube de nickel T lui-même ; la soudure chaude Ni-BTE est constituée par le point S_1 , au fond du tube T ; la soudure froide est réalisée, d'une part, par l'extrémité du fil BTE plongée dans un

à trois tubulures sectionné de façon à en ôter le fond (1); la tubulure centrale est traversée par le tube T entouré en cet endroit d'un anneau de caoutchouc formant joint; la tubulure D porte un bouchon dans lequel est fixé le godet G; la tubulure E sert pour la vidange de l'eau de fusion.

Ce dispositif réalise les conditions demandées pour une bonne mesure de la température de réaction.

Expérience. — Poids de calcium mis en œuvre : 5 g.

Le calcium étant placé dans le creuset, nous procédons à la distillation de ce métal comme il a été indiqué.

Avant d'introduire l'hydrogène, nous vérifions que sa purification est bien efficace : 99,3 cm³ de gaz prélevé n'ont donné lieu à aucune diminution de volume par agitation avec de l'hydrosulfite en solution alcaline.

Nous mesurons donc 100 cm³ d'hydrogène à la pression atmosphérique et à la température du moment : 748,6 mm. (corr.) et 19° C. et nous les faisons passer dans l'appareil. A notre étonnement, nous constatons une vive absorption quasi-instantanée et, de la même façon, environ 800 cm³ d'hydrogène sont consommés sans qu'il soit possible de faire une lecture du manomètre; enfin, le niveau du mercure peut être repéré; nous lisons une pression de 742 mm. à 21°.

Ainsi donc, environ 800 cm³ ont été absorbés *à froid* avec une vitesse pratiquement infinie; ensuite, la vitesse d'absorption encore très grande diminue progressivement ainsi qu'en témoigne le tableau XI.

(1) Il suffit de tracer un trait à la lime tout autour du flacon, à la hauteur voulue, et d'appliquer un fil de nichrome qu'on porte ensuite au rouge par un courant électrique.

TABLEAU XI

*Absorption de l'hydrogène par du calcium redistillé
exempt de tout contact avec l'air,
à la température ordinaire (¹).*

Essai A { Poids de calcium : 5 g.
Volume de l'appareil : environ 740 cm³

Temps heures	Pressions mm. de mercure	
0	742	} vitesse moyenne : 264 mm. par h.
5 m.	720	
1 h. 30 m.	544	
1 h. 50 m.	526	vitesse à cet instant : 60 mm. par h.
10 h.	316	vitesse à cet instant : 12 mm. par h.
22 h.	220	vitesse à cet instant : 6 mm. par h.
40 h.	154	vitesse à cet instant : 2 mm. par h.
64 h.	110	
88 h.	83	
112 h.	64	

Les graphiques, figures 17 et 18, permettent de juger d'un coup d'œil de la rapidité avec laquelle le calcium retient l'hydrogène : les deux courbes ont été obtenues en portant, en ordonnées, les pressions et, en abscisses, les temps, mais l'échelle de la figure 17 est différente pour les abscisses afin de mieux permettre le contrôle de l'absorption pendant les premières 24 heures (²).

Discussion de ce résultat. — Dans le paragraphe premier de cet exposé, nous avons montré qu'un morceau de calcium pur mais ayant été plus ou moins longtemps en contact avec l'air est inactif, à la température ordinaire, vis-à-vis de l'hydrogène.

(¹) Pour que le tableau soit complet, répétons le fait déjà signalé : avant toute lecture possible, il y a absorption immédiate et instantanée de 800 cm³ d'hydrogène environ.

(²) Le dispositif expérimental décrit semble donc sans objet ; nous pensons l'utiliser pour l'étude ultérieure de la vitesse d'absorption à chaud (voir p. 118).

Il suffit de prendre ce calcium et de le distiller à nouveau pour lui donner une très grande activité; nous retrouvons donc le « vieillissement » que Hüttig et Brodkorb ont signalé lors de leur étude sur l'action du calcium sur l'hydrogène à chaud (voir p. 90) : le fait d'avoir été soumis à l'action de l'air, même sans altération apparente, modifie la réactivité du calcium.

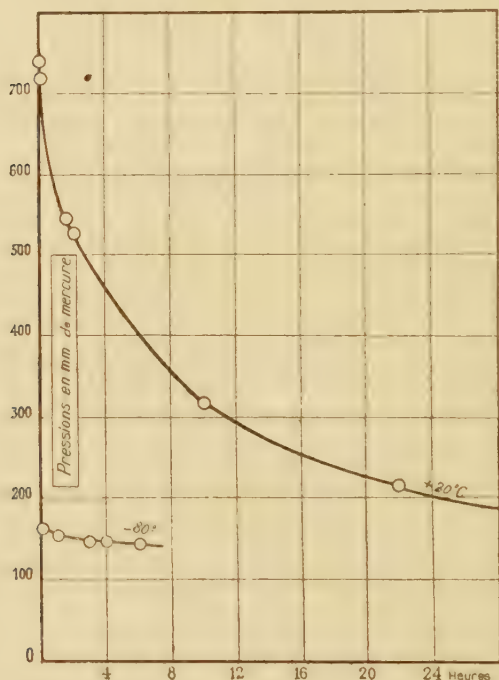


Fig. 17. — Absorption de l'hydrogène à froid par le calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air. Essai A à 20° C. et essai aux environs de -80° C.

Pour le vérifier, nous avons fait l'expérience suivante : nous avons distillé du calcium dans le vide comme dans l'expérience précédente. Nous avons ensuite laissé rentrer

de l'air sans prendre la précaution de le sécher et nous avons abandonné le calcium dans cette atmosphère pendant quinze jours ; ensuite, le vide étant fait à nouveau, nous avons introduit de l'hydrogène.

Données numériques : Poids de calcium : 3,4 g..

Volume d'hydrogène : 200 cm³ fournissant une pression initiale de 379 mm.

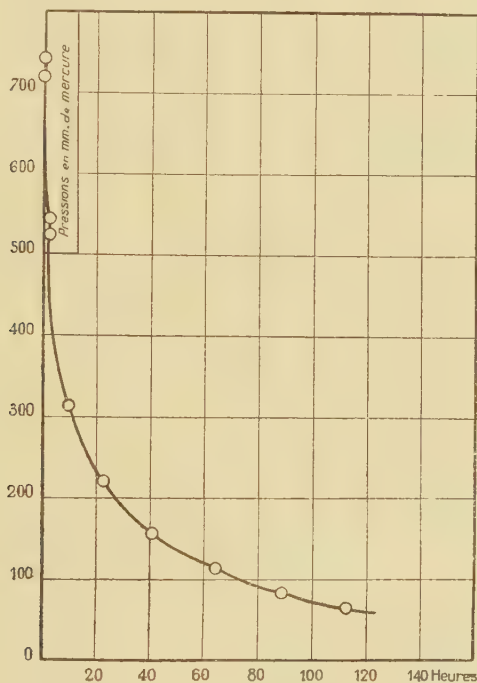


Fig. 18. — Absorption de l'hydrogène par le calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air. Essai A à la température ordinaire (env. 20° C.).

Résultat : Après 15 jours, toutes choses égales d'ailleurs, la pression est : 375 mm.

L'absorption est donc extrêmement faible.

Cette expérience n'est cependant pas absolument con-

cluante, car, bien certainement, un autre facteur intervient : l'état physique de la surface. Nous avons décrit, en effet, avec beaucoup de détails, dans la première partie, combien les conditions opératoires modifient les propriétés physiques du distillat (voir p. 19) et nous avons dit qu'il est difficile d'obtenir, à ce point de vue, le produit désiré.

Nous avons effectivement constaté que, si le calcium absorbe toujours bien l'hydrogène quand on opère comme on vient de le voir, tous les essais ne marchent pas cependant à l'allure de l'essai A : en particulier, l'absorption instantanée du début peut manquer.

À titre d'exemple, voici un essai, très caractéristique à cet égard (Tableau XII).

TABLEAU XII

*Absorption d'hydrogène par du calcium redistillé
exempt de tout contact avec l'air,
à la température ordinaire. — Essai B.*

Poids de calcium employé : 3,4 g.

Volume de l'appareil : 306 cm³.

	Temps	Pression
0 heure	—	466 mm.
1 »		459 »
3 »	15 minutes	449 »
8 »		434 »
24 »		393 »
48 »	soit 2 jours.	346 »
72 »	3 »	316 »
	13 »	134 »
	14 »	124 »
	15 »	115 »
	17 »	98 »
	19 »	83 »
	25 »	61 »
	26 »	54 »
	35 »	31 »
	38 »	26 »

Le graphique (fig. 19) représente, avec la même échelle que celui de la figure 18, le début de la courbe d'absorption dans le cas de l'essai B ⁽¹⁾.

La différence entre les essais du type A et ceux du type B ne s'explique que par la nature diverse des surfaces du métal.

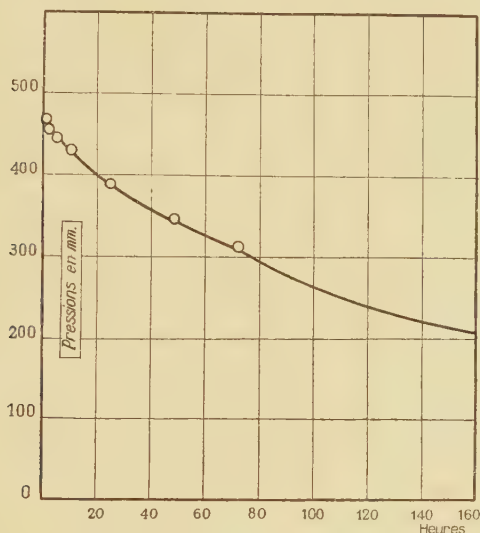


Fig. 19. — Absorption de l'hydrogène par le calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air. Essai B aux environs de 20° C.

L'état physique du condensat est, d'ailleurs, très variable avec le point du réfrigérant considéré (p. 19). Ajoutons à ce fait que plus le produit est divisé plus il est altérable à l'air ; par conséquent, en définitive, les deux facteurs envisagés se tiennent étroitement.

Conclusion. — Le calcium vierge de tout contact avec l'air possède, à la température ordinaire, une grande activité

(1) Pour faire une comparaison, remarquer que le volume diffère dans les deux expériences.

vis-à-vis de l'hydrogène ; cette activité est fonction de l'état physique de la surface du métal.

§ 3. — ACTION DE L'HYDROGÈNE, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, SUR DU CALCIUM DIVISÉ OBTENU PAR DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'AZOTURE.

Parallèlement à l'étude du baryum provenant de l'azoture, nous avons fait celle du calcium issu de la décomposition de N^6Ca (voir préparation p. 30) ; voici, par exemple, les données d'un essai :

Poids de N^6Ca mis en œuvre	0,2 g.
Volume du ballon	218 cm ³
Pression après introduction de 40 cm ³ d'H ₂	138 mm. à 21° C.
Pression après 40 jours de contact	136 mm.

Nous avons vérifié que le ballon contient bien du calcium libre ; tous les autres essais ont été aussi négatifs ; il semble donc que l'azoture qui se forme *à chaud* à la surface du calcium sert de couche protectrice au métal.

II. Action de l'hydrogène sur le calcium à basse température.

But de la recherche.

Puisque nous avons constaté une vive absorption de l'hydrogène aux environs de 20° C., nous sommes naturellement amené à nous demander : à quelle température peut-on mettre en évidence un début d'activité ?

Pour répondre à cette question, nous avons fait deux essais à basse température : l'un aux environs de — 80° C., l'autre vers — 180° C.

Principe des essais.

Première phase de l'opération. — On distille le calcium comme à l'habitude.

Deuxième phase de l'opération. — L'appareil est plongé, aussi complètement que possible, soit dans le mélange neige carbonique et acétone, soit dans l'oxygène liquide ; en même temps, le tube portant le distillat est constamment refroidi par introduction continue du mélange à -80° C. ou de l'oxygène liquide. L'hydrogène, préalablement porté à la température voulue par passage dans un condenseur et un serpentín refroidi, est introduit au contact du métal froid.

Dispositif expérimental.

Les premières recherches ont été faites avec l'appareil habituel décrit page 6 et figure 1 ; des condenseurs et un serpentín en verre plongés dans le liquide réfrigérant amenaient l'hydrogène à température convenable. Mais, lors des essais dans l'oxygène liquide, l'appareil ne restait pas étanche car le bouchon de caoutchouc du tube en K-Masse durcissait sous l'action du froid ; aussi, avons-nous fait construire un appareil entièrement métallique (fig. 20) ;

A est un tube de fer de 25 cm. de longueur et 37 mm. de diamètre ; le réfrigérant R est également en fer ; il a une longueur totale de 30 cm. et une section de 25 mm. ; il est soudé en *ab* au tube A ; il porte une tubulure t_1 pour le départ de l'eau de refroidissement. L'appareil à distillation A est relié par le tube T, de 6 mm. de diamètre, à un serpentín de cuivre B (soudé à l'argent au tube T). Ce serpentín comprend 19 spires de 15 mm. de rayon chacune ; sa hauteur totale est de 15 cm. ; son extrémité, E, se raccorde au reste de l'appareil qui est en verre. Le joint est exécuté avec grand

sinon qu'il faut introduire l'hydrogène très lentement pour qu'il arrive froid au contact du calcium. Entre la première et la deuxième phase, on procède comme nous l'avons vu page 106 et on enlève le tube adducteur d'eau t_2 qu'on remplace par un entonnoir destiné à faciliter la manipulation des liquides réfrigérants. On plonge alors A, B et C dans les Dewar. Les données numériques sont relatées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Absorption de l'hydrogène par le calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air, aux environs de -80° C.

Poids de calcium employé : 5,05 g.

Volume de l'appareil : 855 cm³.

Volume d'hydrogène introduit : 200 cm³ sous 759,8 mm. (corr.) et à 23° C.

Temps	Pression
0	158 mm.
10 minutes.	156 »
1 heure	154 »
3 »	147 »
4 »	146 »
6 »	142 »

Si nous faisons abstraction de la lecture au temps 0 afin de permettre à l'appareil de se mettre en équilibre de température, il reste une diminution de pression de $156 - 142 = 14$ mm. en 6 heures. Il n'est pas possible, avec les nombres précédents, de calculer le volume d'hydrogène absorbé parce que l'appareil n'est pas entièrement à la même température ; mais le fait est acquis : il y a certainement absorption aux environs de -80° C.

Sur le graphique de la figure 17 nous avons représenté la courbe figurative de l'absorption aux environs de -80° C. (1).

(1) Ceci, bien que les conditions de volume et de pression soient différentes.

2. *Cas de l'oxygène liquide.*

Ici, l'expérience se complique du fait de l'évaporation rapide de l'oxygène liquide et, par conséquent, du réchauffement partiel des portions de l'appareil qui ne sont plus baignées par le liquide réfrigérant; aussi, faut-il avoir soin de faire toutes les lectures dans les mêmes conditions, c'est-à-dire les Dewar étant remplis d'oxygène liquide jusqu'au même niveau.

TABLEAU XIV

Absorption de l'hydrogène par du calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air, aux environs de -180°C .

Poids de calcium employé : 3,4 g.

Volume de l'appareil : 852 cm³.

Temps heures	Pression mm. de mercure
0.	730 mm. à $21^{\circ}5$
2.	730 »
4 h. 30	728 »
12 heures	723 »

Il semble donc qu'il y ait une certaine absorption. Néanmoins, nous n'osons l'affirmer de façon absolue : l'expérience est, en effet, très délicate pour les raisons indiquées ci-dessus.

Conclusion. — On peut, croyons-nous, conclure sans témérité, qu'il y a déjà activité aux environs de -100°C .

III. Action de l'hydrogène sur le calcium à chaud (Remarque).

L'étude de l'action de l'hydrogène sur le calcium à chaud, par suite du développement de nos recherches sur l'action à froid, est sorti du cadre de nos préoccupations immédiates.

Nous comptons cependant bien y revenir en nous inspirant des conclusions et de l'expérience acquises. Qu'il nous soit permis de dire, en quelques mots, comment nous envisageons maintenant la question :

1° Il faut naturellement employer du calcium exempt de tout contact avec l'air; l'appareil que nous avons décrit et qui, par la force des choses, n'a pas eu à être utilisé semble très bien convenir pour cette recherche ;

2° Il y aura lieu d'étudier la variation de la vitesse de réaction quand la température s'élève et de voir si l'absorption a lieu par stades ;

3° Si tel est le cas, comme il est très probable, faudra-t-il en rechercher l'explication dans la formation d'une couche superficielle d'hydrure qui empêche l'action subséquente de l'hydrogène sur le métal (1) croûte qui par suite de l'élévation de la température, devient tout-à-coup plus perméable à l'hydrogène? C'est possible, mais il peut y avoir aussi un autre phénomène : Rinck (116) a, en effet, signalé deux variétés allotropiques du calcium, une forme α , stable au-dessous de 450° C., et une forme β , stable entre 450 et 848° C. (point de fusion du calcium). Le point de transformation peut très bien correspondre à un changement dans la vitesse d'hydrogénation, puisque, à partir de ce point, c'est la forme β qu'il faut hydrogéner.

(1) Voir l'étude de Frankenburger sur l'action de l'azote sur le lithium (117) et aussi von Antropoff et Germann (*loc. cit.*, réf. (115)).

CHAPITRE IV

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE STRONTIUM A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

§ 1. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU STRONTIUM PROVENANT D'UNE PRÉPARATION ANTÉRIEURE

Matière première. — Strontium obtenu par la méthode Guntz et redistillé comme il a été décrit p. 27. La conservation du métal se fait comme dans le cas du baryum.

Principe et mode opératoire. — Voir : baryum p. 95.

Données numériques et résultats.

Poids de strontium employé	0,71 g.
Volume de l'appareil.	280 cm ³
Pression après introduction de 200 cm ³ d'H ² (mesurés à 23° C. sous 745,2 mm.)	515 mm. à 23° C.
Pression après 35 jours	510 mm. à 19° C.

Conclusion. — L'absorption est insignifiante; surtout, si l'on tient compte de la correction à faire du fait que la deuxième pression indiquée est lue à température notablement plus basse que la première. Il n'y a donc pratiquement aucune action.

§ 2. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU STRONTIUM DIVISÉ OBTENU PAR DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'AZOTURE

Matière première. — Azoture de strontium (voir préparation, p. 30).

Mode opératoire. — Voir p. 33 et fig. 4.

Données numériques et résultats.

Poids de N ⁶ Sr employé.	0,4992 g.
Volume du ballon	221 cm ³
Pression initiale d'H ²	92 mm.
Pression après 3 heures	84 »
» 7 »	82 »
» 24 »	82 »
» 5 jours	78 »
» 20 »	72 »

L'absorption est manifeste.

§ 3. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU STRONTIUM REDISTILLÉ EXEMPT DE TOUT CONTACT AVEC L'AIR

L'expérience se déroule exactement comme pour le calcium : il y a absorption immédiate d'un volume important d'hydrogène (600 cm³) avec une vitesse pratiquement infinie ; puis, une nouvelle addition d'hydrogène provoque une action beaucoup plus lente.

Données numériques.

TABLEAU XV

Absorption de l'hydrogène par du strontium redistillé exempt de tout contact avec l'air, aux environs de 20° C.

Poids de strontium employé.	3,67 g.
Volume de l'appareil (limité à la division 594 du manomètre	402 cm ³

Quand l'absorption instantanée de l'hydrogène est terminée, on lit la pression.

Temps	Pression	vitesse moyenne :
0 heure . .	700 mm. à 21°	
30 minutes . .	684 »	{ 32 mm. p. heure
2 heures . .	653 »	
4 » . .	639 »	
16 » . .	587 »	
40 » . .	560 »	
64 » . .	546 »	
5 jours ou 120 » . .	529 »	
6 » 144 » . .	524 »	
27 »	517 »	
45 »	513 à 18° C.	

Le graphique de la figure 21 donne la courbe à la même échelle que celle des figures 18 et 19.

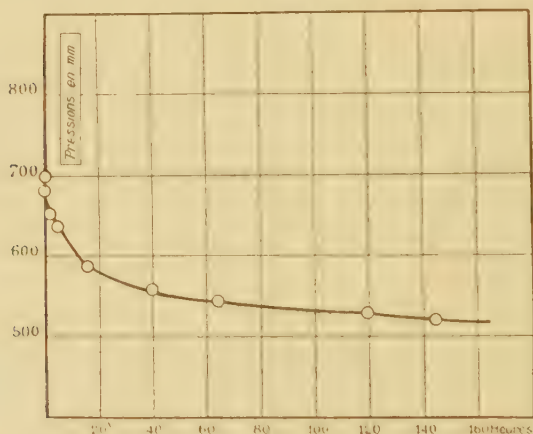


Fig. 21. — Absorption de l'hydrogène, aux environs de 20° C., par du strontium redistillé exempt de tout contact avec l'air.

Calcul approximatif de la quantité d'hydrogène absorbée.

1° Volume d'hydrogène absorbé instantanément (ramené à 0° C. et 760 mm.).

Volume introduit : 600 cm³ sous 757,5 (corr.) à 21° C.
soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V_0 = 600 \frac{757,5}{760} \frac{273}{294} = 555 \text{ cm}^3.$$

2° Volume au début de l'absorption plus lente (ramené à 0° C. et 760 mm.).

Pression lue : 700 mm. à 21° C.

Volume 402 cm³

Correction de volume suivant remarque 1

page 97 (1). + 7,6

Volume corrigé 409,6

$$V'_0 = 410 \frac{700}{760} \frac{273}{294} = 351 \text{ cm}^3.$$

3° Volume à la fin de l'absorption observée (ramené à 0° et 760 mm.).

Pression lue : 513 mm. à 18° C.

Volume 402 cm³

Correction analogue à la précédente . . . + 3

Volume corrigé 405 cm³

$$V''_0 = 405 \frac{513}{760} \frac{273}{291} = 257 \text{ cm}^3 \text{ (2).}$$

(1) Le niveau du mercure dans la branche du manomètre en communication avec l'appareil était :

$$\begin{array}{r} 594 \text{ pour la mesure du volume de l'appareil} \\ 435 \text{ lors de la lecture de pression initiale.} \\ \hline 159 \end{array}$$

$$\text{La correction est } v = \frac{\pi d^2 h}{4} = \frac{3,14 \times 0,78^2 \times 15,9}{4} = 7,6 \text{ cm}^3$$

0,78 étant le diamètre intérieur du tube manométrique.

(2) Il y a, en réalité, une erreur provenant de ce que la dernière lecture a été faite à 18° C., au lieu de 21° C., ce qui a paru favoriser le phénomène d'absorption.

Au total, on a :

Absorption immédiate		555 cm ³
Absorption plus lente :		
du 16 décembre	351	
au 30 janvier	<u>257</u>	
	94	
		<u>94</u>
		649 cm ³

Volume théorique correspondant à H²Sr :

$$\frac{22400 \times 3,67}{87,63} = 938 \text{ cm}^3.$$

Volume expérimental = 69 0 0 du volume théorique.

CHAPITRE V

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE LITHIUM A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

Le lithium métal ayant de grandes analogies avec les métaux alcalino-terreux, la logique exigeait de répéter avec ce métal les expériences précédentes.

§ 1. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU LITHIUM DIVISÉ OBTENU PAR DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE DE L'AZOTURE

Matière première : azoture de lithium N^3Li (cf. p. 30).

Mode opératoire : voir page 33 (fig. 4).

Résultats et données numériques.

Les expériences donnent des résultats incertains : plusieurs essais n'ont accusé aucune absorption, ce qui n'est pas surprenant, le lithium se combinant à l'azote avec grande facilité (Voir, à ce sujet, les travaux de Guntz (118), Dafert et Micklaux (119), Deslandres (120) et Frankenburger (*loc. cit.*, réf. (117))).

Nous avons recommencé en provoquant l'explosion de l'azoture tout en faisant énergiquement le vide, de façon à évacuer rapidement l'azote ; une légère absorption s'est alors produite, mais très lentement.

Poids de N^3Li	0.38 g.
Volume du ballon	213 cm ³
Pression initiale	146 mm. à 21° C.
Pression après 15 jours . . .	133

On peut, en outre, objecter que c'est le nitrure qui a absorbé l'hydrogène, étant donné l'affinité qu'il a pour ce gaz (119), quoi que l'on n'ait pas, croyons-nous, signalé d'action à froid.

Pour conclure, nous sommes conduit à dire : seul, un essai avec du métal pur peut être pris en considération.

§ 2. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE LITHIUM PROVENANT D'UNE PRÉPARATION ANTÉRIEURE

Nous avons tenu à faire l'essai d'un lithium préparé préalablement ; nous étions bien sceptique quant au résultat ; on sait, en effet, que le lithium métallique, se ternit presque instantanément d'une couche noire d'azoture (voir références de la page précédente).

Matière première.— Lithium pur de la Metallgesellschaft titrant au moins 99 o/o de Li (voir p. 28).

Mode opératoire. — La manipulation du lithium est faite aussi vite que possible. Un fragment de métal est coupé au couteau de façon à obtenir quatre surfaces bien propres ; rapidement, il est introduit dans l'appareil habituel (cf. baryum, p. 96) ; on fait le vide aussitôt. Malgré la célérité déployée, on arrive difficilement à empêcher la surface de noircir légèrement.

Parti d'une pression initiale de 513 mm., nous trouvons, au bout de 8 jours de contact 505 mm.

L'action est donc faible.

§ 3. — ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR DU LITHIUM REDISTILLÉ EXEMPT DE TOUT CONTACT AVEC L'AIR

Mode opératoire.

Voir Calcium (p. 108).

Données numériques et résultats.

On constate une absorption réelle, mais cependant moins rapide que celle observée pour le calcium et le strontium ; nous n'avons pas remarqué, tout au moins dans nos conditions expérimentales, d'absorption instantanée initiale.

TABLEAU XVI

Absorption de l'hydrogène par du lithium redistillé exempt de tout contact avec l'air, aux environs de 20° C.

Poids de lithium employé : 3,7 g..

Volume de l'appareil (limité à la division 702 du manomètre) : 738 cm³.

Temps	Pression
0 heure.	564 mm. à 22°5
3 » 45 minutes.	545 » »
5 » 30 » .	538 » »
24 »	498 » »
48 »	478 » »
5 jours ou 120 »	441 » »
7 » ou 168 »	428 » »
9 »	417 » »
29 »	331 mm. à 18° C.

La courbe de la figure 22 donne une idée de la vitesse du phénomène.

Calcul approximatif de la quantité d'hydrogène absorbée.

1° Volume d'hydrogène initial (ramené à 0° et 760 mm.).

Pression : 564 mm. à 23° C.

Volume	738 cm ³
Correction (suivant remarque p. 97)	+ 13,5
Volume corrigé	752 cm ³

soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V_0 = 752 \frac{564}{760} \frac{273}{296} = 514,5 \text{ cm}^3$$

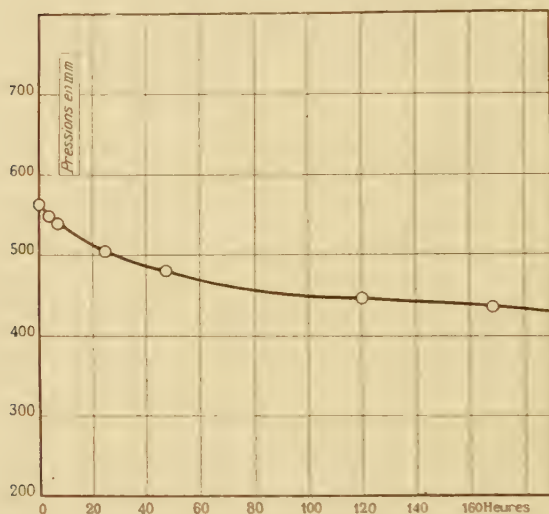


Fig. 22. — Absorption de l'hydrogène, aux environs de 20° C., par du lithium redistillé exempt de tout contact avec l'air.

2° Volume d'hydrogène à la fin de l'observation.

Pression : 331 mm. à 18° C. (1).

Volume	738 cm ³
Correction	+ 6
Volume corrigé	744 cm ³

$$V_0 = 744,6 \frac{331}{760} \frac{273}{291} = 299 \text{ cm}^3$$

Au total : $514,5 - 299 = 215 \text{ cm}^3$

en un mois environ.

Volume théorique correspondant à HLi = $\frac{3,7 \times 11\,200}{6,98}$
 $= 597 \text{ cm}^3$.

(1) Même remarque que note (2) page 123.

CHAPITRE VI

RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS

L'examen des expériences précédentes, prises dans leur ensemble, appelle quelques réflexions :

1^o Tous les métaux alcalino-terreux et le lithium absorbent l'hydrogène dès la température ordinaire, mais pas tous cependant avec la même facilité.

Certains, comme le baryum, absorbent ce gaz quel que soit leur état : métal compact provenant d'une préparation antérieure et ayant été quelque peu manipulé à l'air ou métal très divisé souillé de nitrure.

Les autres — c'est la règle générale — sont inactifs (¹), ou seulement actifs exceptionnellement, dans ces conditions ; mais, il suffit de les distiller à nouveau et d'éviter ensuite tout contact avec l'atmosphère : le métal devient alors *très* actif, le calcium et le strontium retiennent ainsi instantanément des quantités importantes d'hydrogène.

Nous avons pu montrer, en outre, que l'activité du calcium commence certainement à une température inférieure à -80°C .

Ces résultats sont nouveaux, relativement aux données antérieurement acquises.

2^o L'explication de la « passivité » d'un métal ancien, qui a subi le contact de l'atmosphère et celle de l'activité retrouvée, du « rajeunissement », de ce même métal par distilla-

(¹) Même les métaux divisés provenant de la décomposition de l'azoture correspondant sont inactifs, exception faite du strontium.

tion peuvent être ainsi exposées : l'air (oxygène, azote, vapeur d'eau ⁽¹⁾) produit lentement une altération légère et superficielle qui catalyse négativement l'action de l'hydrogène ; par distillation, le métal est rénové.

En outre, l'état physique de la surface joue certainement un rôle important.

3^o La vitesse d'absorption de l'hydrogène, plus ou moins grande au début, diminue très rapidement et on n'arrive généralement pas, dans un laps de temps raisonnable, à hydrogéner complètement le métal ; vraisemblablement, il doit se former très vite une couche protectrice qui arrête l'action ultérieure du gaz.

4^o Pour ce qui est du point de vue *strictement* quantitatif, nous devons être plus circonspect dans nos conclusions : tous les essais ne peuvent être exécutés parfaitement dans les mêmes conditions : une variable, dont nous ne sommes pas absolument maître, reste toujours : l'état physique du condensat et nous avons constaté que la vitesse du phénomène peut beaucoup changer en fonction de cet état physique ; ceci empêche les courbes d'absorption d'être reproductibles.

Des raisons d'ordre matériel, en particulier la longue durée des expériences, nous ont obligé souvent, afin de nous permettre de mener plusieurs essais simultanément, à opérer dans des conditions et des appareils quelque peu différents (volume, pression) ; un travail de comparaison exigerait que le phénomène fût suivi, non pas en pression mais en volume absorbé ramené à 0° et 760 mm. Nous ne nous sommes, cependant, astreint, ni à réaliser une uniformité expérimentale, ni à faire le calcul en volumes : le résultat n'aurait pas une valeur nettement plus grande pour la raison donnée ci-dessus (facteur état physique).

Les courbes données sont donc des exemples destinés à

(1) Comparer p. 145.

prouver et à illustrer la thèse exposée au paragraphe 1^{er} et nous retenons seulement les conclusions qualitatives.

5^o Il est un facteur dont nous ne nous sommes pas préoccupé pour l'instant : la pression. Dans les conditions de nos essais il ne semble pas jouer un rôle important ; mais, il est presque certain que si la variation de pression était grande (si, par exemple, on travaillait sous plusieurs atmosphères), la vitesse d'absorption serait modifiée.

6^o Quel est exactement le processus du phénomène d'absorption ? A quel état l'hydrogène se trouve-t-il fixé sur le métal ? Est-ce par simple formation d'hydrure, ou bien, plus ou moins partiellement par adsorption ? Le métal pourrait-il se comporter comme un catalyseur d'hydrogénation ?

Autant de questions auxquelles nous nous défendons de répondre pour l'instant.

7^o L'étude précédente ayant projeté, semble-t-il, une lumière nouvelle sur l'action des gaz sur un métal à froid, nous avons jugé utile de terminer notre travail par quelques expériences relatives à l'action de quelques gaz, autres que l'hydrogène, sur les métaux alcalino-terreux et le lithium.

Ces recherches font précisément l'objet de la quatrième et dernière partie.

QUATRIÈME PARTIE

ACTION, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, DE CERTAINS GAZ SUR LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

CHAPITRE PREMIER

ACTION, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, DE QUELQUES HYDROCARBURES ET DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE BARYUM

INTRODUCTION

Il ne s'agit pas ici d'une étude méthodique et complète. Cette recherche a été entreprise aussitôt après les essais relatifs à l'action du baryum sur l'hydrogène ⁽¹⁾, et répond plutôt à une préoccupation d'ordre analytique : ayant constaté que le baryum absorbe l'hydrogène aux environs de 20° C., nous voulions, par comparaison et dans les mêmes conditions, chercher si des gaz, tels que certains carbures d'hydrogène et l'oxyde de carbone, sont retenus par le baryum ; si tel n'est pas le cas, on pourrait concevoir un mode de séparation de ces gaz et de l'hydrogène au moyen du baryum.

(1) Ces expériences sont antérieures aux recherches sur l'action de l'hydrogène sur le calcium et le strontium « rajeunis » par une nouvelle distillation.

En d'autres termes, le but de ces expériences est de vérifier si l'action de l'hydrogène vis-à-vis du baryum est sélective dans un mélange de ce gaz avec l'acétylène, le méthane ou l'oxyde de carbone.

§ 1. — ACTION DU BARYUM SUR L'ACÉTYLÈNE

1. — Emploi de baryum provenant d'une préparation antérieure.

Principe. — Le principe de l'essai est identique à celui que nous avons indiqué pour l'étude de l'action du baryum sur l'hydrogène à la température ordinaire (p. 95). Les matières premières sont d'une part, du baryum obtenu par la méthode de Guntz, redistillé et conservé dans une atmosphère de gaz carbonique (1) et, d'autre part, de l'acétylène industriel débarrassé de l'acétone entraîné.

Appareil et mode opératoire. — Pour le mode opératoire et l'appareil, il suffit de se reporter page 95 et figure 13; la seule modification introduite est relative à la purification de l'acétylène : ce gaz, provenant d'une bouteille d'acétylène dissous dans l'acétone, passe dans deux condenseurs plongés dans un mélange neige carbonique et acétone et est mesuré dans le mesureur exactement comme dans le cas de l'hydrogène.

Données numériques.

Poids de baryum mis en œuvre . . .	0,36 g.
Volume de l'appareil	285 cm ³
Pression initiale (le 12 juin)	514 mm. à 24° C.
Pression finale (le 8 juillet)	514 » »

Conclusion.

L'essai est négatif.

(1) Nous n'avions pas encore étudié, lors de ces essais, l'absorption du gaz carbonique par le baryum à la température ordinaire.

2. — Emploi de baryum divisé provenant de la décomposition explosive de l'azoture.

Dans un premier essai, de l'acétylène, traité comme plus haut, a été mis en contact, dans l'appareil habituel (Voir p. 33), avec du baryum obtenu par décomposition de l'azoture. Nous avons constaté une très légère absorption, très lente, d'ailleurs.

Une deuxième série d'expériences a eu pour objet d'éliminer les impuretés possibles de l'acétylène qui sont susceptibles d'intervenir : le gaz, laissé pendant un mois au contact du baryum (essai précédent) est introduit dans un ballon plus petit tapissé également de baryum pulvérulent.

Données numériques.

Volume du ballon	162 cm ³
Poids d'azoture de baryum	0,29 g.
Pression initiale de C ² H ²	130 mm. à 22° C.
Pression après 2 jours	129 »
Pression après 4 jours	128 »
Pression après 6 jours	128 »
Pression après 11 jours	128 » à 22° C.

D'autres essais ont donné des résultats analogues : s'il y a une action, elle est insignifiante et extrêmement lente. Elle est pratiquement nulle.

§ 2. — ACTION DU BARYUM SUR LE MÉTHANE

Principe. — Un fragment de baryum est soumis, dans les conditions décrites page 95, à l'action du méthane ; ce gaz est obtenu par décomposition du carbure d'aluminium par l'eau ; il n'y a aucune purification spéciale, mais simplement séchage du méthane.

Dispositif expérimental. — Le tube à réaction est celui de la figure 13.

Le générateur à méthane est constitué par une cloche à gaz C disposée sur le mercure dans une cuve profonde P. La cuve profonde est conçue de façon à nécessiter le minimum de mercure, d'où la présence (fig. 23) de l'éprouvette renversée B, fixée dans le fond de la cuve au moyen de paraffine. La cloche à gaz C coiffe cette éprouvette axiale et a un volume de 350 cm³ environ.

Le dispositif complet est représenté dans la figure 23.

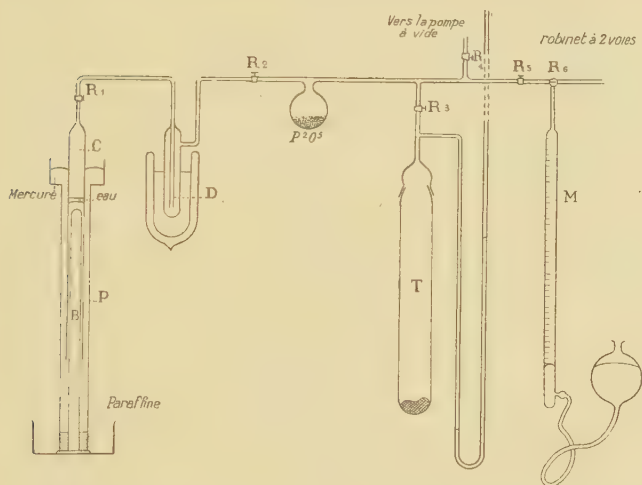


Fig. 23. — Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'action, vers 20° C., du méthane sur le baryum.

Mode opératoire. — Le baryum est placé dans l'appareil à réaction; on y fait le vide, puis on ferme le robinet R₃. Sous la cloche, on introduit du carbure d'aluminium et on relie à la pompe à vide; le mercure monte jusqu'en haut de la cloche (limitée par le robinet R₁); au moyen d'une pipette courbe, on fait passer de l'eau distillée, privée d'air par

ébullition, dans la cloche au contact du carbure et on abandonne pendant une dizaine de jours.

On ouvre alors avec précaution R_1 : le méthane se dégage lentement, perd la plus grande partie de son humidité dans le condenseur D plongé dans la neige carbonique et l'acétone, puis est aspiré dans le mesureur M. Les robinets R_2 , R_3 et R_4 étant fermés, on laisse le gaz en présence d'anhydride phosphorique pendant plusieurs jours; on peut alors considérer le méthane comme sec et l'envoyer sur le baryum.

Données numériques.

Poids de baryum employé : 0.36 g.

Pression initiale du méthane le 26 juin : 189 mm. à 23° C.

Pression du méthane le 1^{er} juillet : 189.

Pression du méthane le 8 juillet, soit après 12 jours de contact : 191 mm. à 24° C.

Eu égard à la différence de température, la pression est la même qu'au début.

Conclusion. — Dans les conditions de l'expérience, le méthane n'est pas retenu par le baryum.

§ 3. — ACTION DU BARYUM SUR L'OXYDE DE CARBONE

Bibliographie. — Guntz et Mentrel (191) ont étudié l'action de l'oxyde de carbone sur le baryum : suivant ces auteurs, il n'y a pas d'attaque avant 500° C. A cette température, le baryum noircit, mais l'altération n'est que superficielle : il y a une croûte noire de carbure de baryum qui recouvre le métal.

Principe. — L'oxyde de carbone est obtenu au moyen de formiate de sodium et d'acide sulfurique; il est absorbé par une solution ammoniacale de chlorure cuivreux; cette solution est dégazée par action du vide et l'oxyde de carbone libéré, séché et débarrassé de l'ammoniac, est introduit sur le baryum dans les mêmes conditions que l'hydrogène, le méthane ou l'acétylène.

Dispositif expérimental et mode opératoire. — 1° *La préparation de l'oxyde de carbone* se fait dans un ballon : on chauffe 50 g. de formiate de sodium avec 300 g. d'acide sulfurique concentré additionné de 150 g. d'eau ; le gaz barbotte ensuite dans une série de laveurs Walter à spirale et soudure intérieure, contenant, les premiers, de la soude caustique et, les suivants, une solution de chlorure cuivreux dans l'ammoniaque.

2° *Préparation du chlorure cuivreux.* — Nous avons employé le procédé Gröger (122) qui donne un excellent rendement : 42 g. de chlorure cuivrique sont dissous dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique (densité 1,175) additionnés de 100 cm³ d'eau ; on y ajoute 25 g. de cuivre en tournure et on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que la couleur foncée disparaisse ; on verse alors le liquide clair dans deux litres d'eau froide additionnée d'un peu d'acide sulfurique 1/20 ; on décante et filtre.

3° *Préparation du chlorure cuivreux ammoniacal.* — Le précipité de chlorure cuivreux est lavé et introduit dans un ballon avec 300 cm³ d'eau distillée et récemment bouillie. On fait barbotter du gaz ammoniac jusqu'à dissolution du chlorure cuivreux ; le chlorure cuivreux ammoniacal est à conserver dans des flacons bien bouchés et remplis jusqu'au bouchon ; il est bon d'y ajouter un peu de tournure de cuivre.

4° Quand la solution de chlorure cuivreux ammoniacal est saturée d'oxyde de carbone on la fait passer dans un dégazeur D. La figure 24 représente l'ensemble du dispositif.

Le dégazeur D est muni d'une boule B destinée à recevoir la solution oxycarbonée. C est un condenseur refroidi par le mélange neige carbonique et acétone (ou mieux par de l'air liquide) ; il est destiné à arrêter la plus grande partie de l'eau et de l'ammoniac entraînés, P est une cuve profonde et G est une cloche à gaz identiques à celles que nous avons employées pour le méthane (fig. 24).

Conduite d'une expérience. — On fait le vide dans tout l'appareil; le mercure de la cloche-gazomètre monte jusqu'au robinet R_1 qu'on ferme; on coupe la communication avec la pompe en fermant R_1 et on laisse s'écouler lentement la liqueur oxycarbonée en ouvrant avec précaution R_1 ; CO se dégage; quand il y a une pression suffisante de ce gaz, on ouvre le robinet R_3 de la cloche qui se remplit; on sépare du générateur en fermant R_2 ; on laisse au contact d'anhydride phosphorique pendant 5 à 6 jours, puis on introduit, comme d'habitude, le gaz sur le baryum dans le tube ordinaire de la figure 13 (représenté en T sur la figure 24).

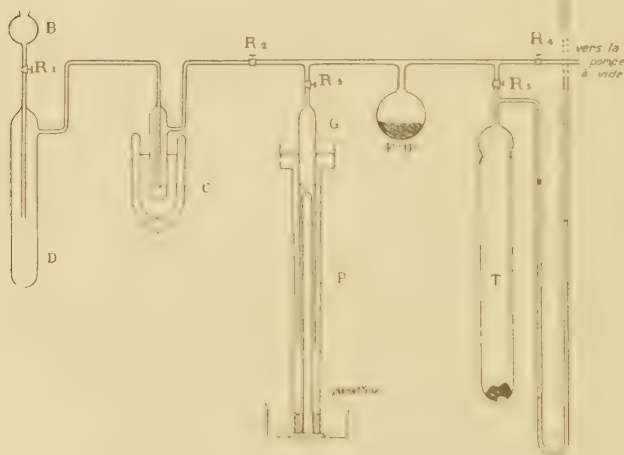


Fig. 24. — Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'action, vers 20°C ., de l'oxyde de carbone sur le baryum.

Données expérimentales et résultats.

Poids de baryum employé : 0.78 g.

Pression initiale de l'oxyde de carbone : 336 mm. à $25^{\circ}5$.

Pression de l'oxyde de carbone au bout de 13 jours : 336 mm.

Il n'y a donc aucune action entre le baryum et l'oxyde de carbone dans les conditions expérimentales où le baryum absorbe l'hydrogène.

Application analytique possible.

Si l'on rapproche les trois résultats négatifs précédents du résultat positif dans le cas de l'hydrogène, on peut conclure que dans un mélange de méthane, d'acétylène, d'oxyde de carbone et d'hydrogène, l'hydrogène peut être absorbé sélectivement par le baryum à la température ordinaire.

Pour rendre la méthode sélective pratique, il faut opérer avec du baryum divisé obtenu facilement à l'état pulvérulent par décomposition explosive de l'azoture; nous avons vérifié, dans le cas particulier de l'acétylène, que ce gaz pur n'est pas pratiquement absorbé dans ces conditions; cette méthode pourrait donc servir à séparer de petites quantités d'hydrogène et d'acétylène.

CHAPITRE II

ACTION A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE DE L'AZOTE SUR LE CALCIUM

BIBLIOGRAPHIE

Moissan (123) indique que le calcium et l'azote ne réagissent pas à la température ordinaire, mais au rouge sombre.

Les auteurs qui se sont ensuite appliqués à l'étude de cette question constatent que le début de la réaction a lieu à des températures fort différentes suivant la provenance de l'échantillon : il y a du calcium actif et du calcium inactif.

Parmi ces chercheurs, citons :

Sieverts et Brandt (124), qui ont donné 300° C. comme température de début de réaction ; à 400°-450° C., la réaction serait très vive ; au-dessus, elle s'arrêterait, puis reprendrait à une température supérieure à celle du point de fusion du calcium.

De ces données, on peut rapprocher celles de Kadlec-Fleck (125) : pour ce chimiste, la réaction commence, avec du calcium pur, à 640° C. ; l'absorption violente a lieu à 800° C. ; avec le calcium industriel, par contre, il trouve des températures voisines de celles signalées par Sieverts et Brandt, soit 400° C. pour le début, entre 400° et 500° C. pour le maximum d'action ; ensuite, Kadlec-Fleck accuse une diminution de la vitesse qui devient presque nulle à 600° C. ; à 800° C., nouvelle absorption très vive.

Ruff et Hartmann (126) estiment que le calcium est inactif

quel qu'il soit son état de cristallisation ; mais, il existe de catalyseurs qui favorisent sa nitruration.

Von Antropoff et Germann (127) ont jeté un peu de lumière sur cette question embrouillée en montrant que le calcium très pur et distillé dans le vide, exempt de tout contact avec l'air, absorbe l'azote à 400° C., à condition que cet azote soit bien exempt d'oxygène : l'oxygène, en effet, est un catalyseur négatif ; au contraire, les métaux alcalins se comportent comme des catalyseurs positifs. Le rôle du nitrure formé est curieux : il agirait comme filtre qui arrête l'oxygène et laisse passer l'azote ; cependant, une autre hypothèse a été émise par les mêmes auteurs qui expliquent ainsi l'absorption en deux stades : la couche de nitrure arrête l'action de l'azote car le nitrure est amorphe et imperméable à l'azote : mais, le nitrure amorphe est instable et passe à l'état cristallisé qui, lui, est poreux et perméable à l'azote.

Enfin, le dernier travail paru est, croyons-nous, celui de Franck et Bodéa (128) ; ils ont étudié l'action de l'azote sur le calcium en copeaux et ont trouvé, en somme, des températures de réaction du même ordre que les auteurs précités (voir les chiffres de Kadlec-Fleck pour le calcium industriel).

Principe de la recherche.

Les essais ont naturellement été entrepris avec du calcium redistillé, exempt de tout contact avec l'air. Quant à l'azote, il doit être très pur et ne pas contenir d'oxygène ; or, l'azote industriel, provenant de la distillation de l'air liquide, contient environ 1,5 o/o d'oxygène. Au lieu de monter un appareil de purification assez compliqué, nous avons pensé à utiliser l'azote issu de la décomposition explosive de l'azoture de baryum (cf. p. 32).

Dispositif expérimental.

1° L'appareil à distillation du calcium est toujours notre appareil habituel (voir p. 6 et fig. 1); il est muni d'un manomètre à mercure en U.

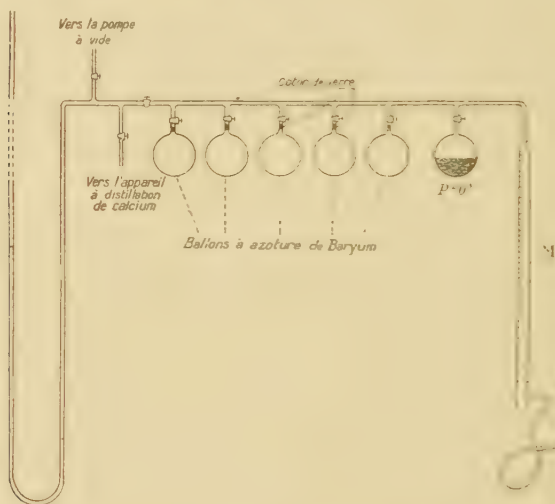


Fig. 25. — Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'action, vers 20° C., de l'azote sur le calcium.

2° Pour la préparation de l'azote, nous avons prévu une batterie de 5 petits ballons d'environ 125 cm³ chacun, contenant une petite quantité d'azoture de baryum (il ne nous est pas possible, en effet, comme on l'a vu, d'opérer sur un poids supérieur à quelques décigrammes à la fois); un ballon à anhydride phosphorique et un mesureur à gaz M complètent l'appareil (fig. 25).

Mode opératoire.

1° *Préparation de l'azote.* — Les robinets des ballons à azoture étant tous ouverts, on fait le vide dans l'appareil; on coupe la communication avec la pompe à vide et on

fait exploser successivement chaque charge d'azote. On dispose ainsi d'un certain volume d'azote qu'on laisse en contact avec l'anhydride phosphorique pendant trois jours.

2° *Distillation du calcium.* — Entre temps, on procède à la redistillation du calcium.

3° *Introduction de l'azote en présence du calcium.* — L'introduction de l'azote dans le tube à calcium se fait au moyen du mesureur à gaz et on lit la pression initiale sur le manomètre.

Données numériques et résultats.

Les données numériques et les résultats sont consignés dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Action de l'azote sur du calcium redistillé exempt de tout contact avec l'air, aux environs de 20° C.

Poids de calcium employé : 3,68 g.

Volume de l'appareil (limité à la division 567 du manomètre) : 317 cm³.

Temps		Pression en mm. de mercure
	0 heure	198 mm. à 19 ⁰⁵
	1 »	196 » »
	2 »	195 » »
	4 »	194 » »
1 jour ou	24 »	189 » »
2 » ou	48 »	187 » »
4 » ou	96 »	185 » »
6 » ou	144 »	183 » »
7 » ou	168 »	182 » »
8 » ou	192 »	180 » »
9 » ou	216 »	179 » »
11 » ou	264 »	179 » »
12 » ou	288 »	179 » »
13 » ou	312 »	179 » »

A partir du 9^e jour de contact, la pression apparaît donc comme stabilisée. Le graphique de la figure 26 traduit par une courbe les nombres du tableau XVII à l'échelle de la fig. 18).

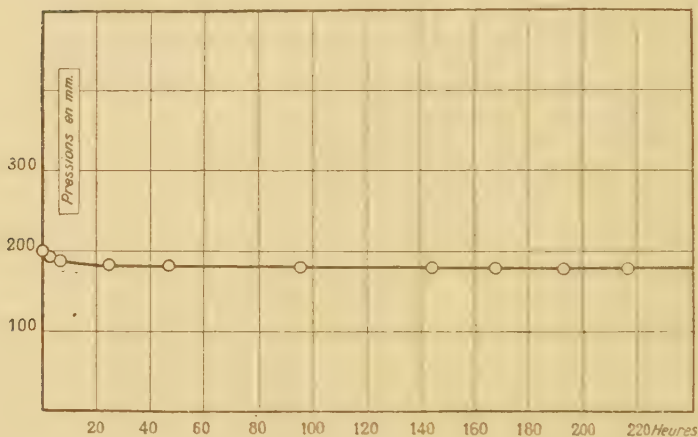


Fig. 26. — Action de l'azote sur le calcium vers 20° C.

Calcul approximatif de la quantité d'azote absorbée.

1° *Volume d'azote initial* (ramené à 0° et 760 mm.).

Pression : 198 mm. à 19°5.

Volume 317 cm³

Correction (suivant remarque p. 97) (le

volume est limité à la div. 701) . . . — 5

Volume corrigé 312 cm³

soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V_0 = 312 \frac{198}{760} \frac{273}{292,5} = 75,9 \text{ cm}^3.$$

2° *Volume d'azote final* (ramené à 0° et 760⁰ mm.).

Pression : 179 mm. à 19⁰⁵.

Volume 317 cm³

Correction (le volume est limité à la

div. 708) — 5,4

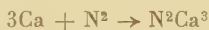
Volume corrigé. 312 cm³

soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V'_0 = 312 \frac{179}{760} \frac{273}{292,5} = 68,6 \text{ cm}^3$$

Volume absorbé = 75,9 — 68,6 = 7,3 cm³.

La réaction théorique :



correspondrait, pour 3,68 g. de calcium à :

$$\frac{22400 \times 3,68}{120,27} = 685 \text{ cm}^3.$$

Il s'agit donc simplement d'une réaction de surface qui s'arrête très rapidement, puisque, si l'on compte en volumes d'azote absorbé, 10/o seulement de la réaction théorique se produit dans les conditions de l'expérience.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SUR LE CALCIUM PRÉALABLEMENT MIS EN CONTACT AVEC UNE ATMOSPHÈRE D'AZOTE

A la suite de l'expérience précédente, il nous a paru intéressant de voir si la petite quantité d'azote absorbée par le calcium suffit à rendre ce métal inactif, à la température ordinaire, vis-à-vis de l'hydrogène.

Pour cette vérification, nous avons fait le vide et avons introduit de l'hydrogène sur le calcium. Nous avons constaté une absorption, non pas instantanée, mais cependant notable et assez rapide ainsi qu'en témoignent les nombres du tableau XVIII.

TABLEAU XVIII

*Action de l'hydrogène sur du calcium préalablement
exposé pendant 13 jours à une atmosphère d'azote*

Poids de calcium et volume de l'appareil : voir tableau XVII.

Temps —	Pression en mm. de mercure —
0	475 mm. à 20° C.
5 minutes	469 » »
15 minutes	460 » »
35 minutes	449 » »
1 heure	438 » »
1 heure et demie	421 » »
24 heures ou 1 jour	295 » »
48 heures ou 2 jours	288 » »

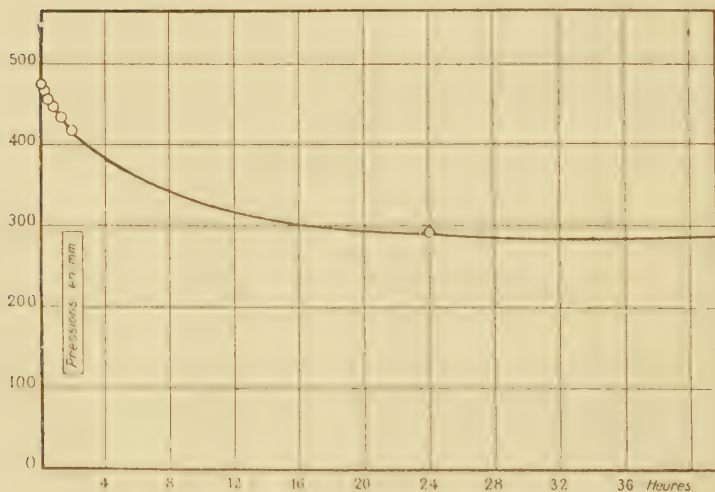


Fig. 27. — Action de l'hydrogène sur du calcium préalablement exposé pendant 13 jours à une atmosphère d'azote (vers 20° C.).

Le graphique de la figure 27, tracé à la même échelle que celui de la figure 17, illustre ces résultats.

Conclusion. — Nous avons vu (p. 114) que le calcium obtenu en atmosphère d'azote à *chaud* est inactif vis-à-vis de l'hydrogène; à *froid*, la formation d'une couche protectrice de nitrure n'apparaît pas être la cause — du moins unique — de la passivité du calcium.

CHAPITRE III

ACTION, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, DU GAZ CARBONIQUE SUR LE BARYUM ET LE STRONTIUM

INTRODUCTION

Guntz — nous l'avons dit (voir p. 22) — conseille de conserver le baryum dans une atmosphère de gaz carbonique sec dans laquelle ce métal reste inaltéré (Guntz, *loc. cit.*, réf. (16)).

Rinck (*loc. cit.*, réf. (17)), ayant eu à préparer du baryum en quantité importante, remplissait, à chaque distillation, son appareil avec du gaz carbonique provenant d'une bouteille d'anhydride carbonique liquide du commerce ; or, il constatait, à chaque introduction, un fort échauffement. L'anhydride carbonique technique contient, il est vrai, de l'eau et de l'air ; mais le gaz était séché avant d'être envoyé au contact du baryum ; une analyse nous a montré la présence d'un peu plus de 10/5 d'air dans le gaz ; cette teneur semble insuffisante pour expliquer l'échauffement signalé par Rinck.

Nos recherches précédentes nous ont incité à étudier l'action du gaz carbonique sur le baryum.

Parallèlement au baryum, nous avons essayé le strontium qui se comporte de façon analogue. Quant au calcium, nous n'avons pas fait d'expérience à son sujet ; cependant, son altération dans le gaz carbonique — si altération il y a — doit être extrêmement faible : d'après Rinck, en effet (*loc. cit.*, réf. (11)), le point de fusion du calcium manipulé dans le gaz carbonique est identique à celui de ce métal manipulé dans l'argon.

I. — Baryum.

Principe de la technique employée.

1° Le gaz carbonique est préparé au moyen de marbre et d'acide chlorhydrique ; il est convenablement purifié de façon à éviter particulièrement toute trace d'air et d'humidité ; pour ce faire, le gaz carbonique est solidifié dans un condenseur refroidi par l'air liquide ; on fait le vide sur la neige obtenue, puis on la laisse lentement se réchauffer ; le gaz qui s'en dégage est séché aussi parfaitement que possible.

2° Le baryum est redistillé, comme à l'habitude, sans que le métal soit à aucun moment en contact avec l'atmosphère ; il est exposé *in situ* à l'action du gaz carbonique.

3° La pression est suivie et mesurée comme dans les travaux précédents.

Dispositif expérimental et mode opératoire.

L'ensemble du dispositif expérimental est représenté par le schéma de la figure 28.

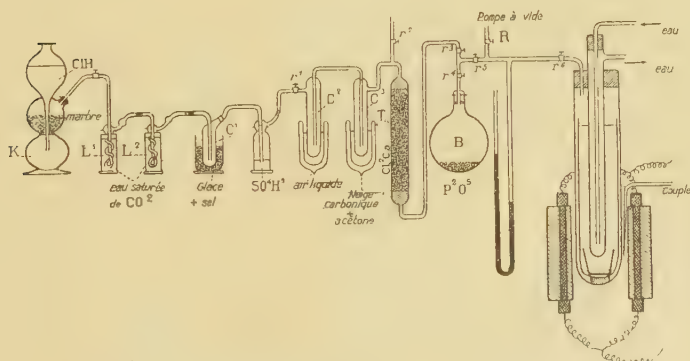


Fig. 28. — Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'action, vers 20° C., du gaz carbonique sur le baryum et le strontium redistillés et exempts de tout contact avec l'air.

Appareil générateur de gaz carbonique.

Un appareil Kipp K, contenant du marbre et de l'acide chlorhydrique 1:1, sert de générateur de gaz carbonique : celui-ci est lavé dans deux barboteurs L_1 et L_2 (type Walter à spirale et soudure intérieure) contenant de l'eau saturée de gaz carbonique ; un condenseur C_1 , plongé dans un mélange réfrigérant (glace et sel, est destiné à retenir la plus grande partie de l'humidité ; un laveur à acide sulfurique précède le condenseur C_2 plongé dans l'air liquide. La préparation se fait, le robinet r_2 étant ouvert. Quand le condenseur C_2 contient suffisamment de neige carbonique on ferme le robinet r_1 de façon à séparer la partie antérieure de l'appareil de la partie (figurée à droite) entièrement en verre soudé ; le robinet r_2 est également fermé et on fait le vide ; on élimine ainsi les gaz qui n'ont pas été condensés par l'air liquide ; puis, coupant la communication avec la pompe à vide, on plonge le condenseur C_3 dans la neige carbonique et l'acétone et on laisse C_2 se réchauffer doucement. CO^2 se dégage et perd en C_3 presque toute l'humidité qu'il peut encore contenir ; pour parfaire sa dessiccation, le gaz traverse le tube T de 60 cm. de long sur 2 cm. de section rempli de chlorure de calcium et est abandonné pendant 5 ou 6 jours dans le ballon B (d'environ 6 litres de capacité) au contact d'anhydride phosphorique.

Appareil à distillation du baryum.

Le baryum est redistillé dans l'appareil maintes fois cité déjà ; il est représenté à la droite du dessin afin de le situer par rapport à l'ensemble.

Rien de spécial à signaler relativement aux appareils accessoires (pompe à vide, etc.).

Conduite d'une expérience.

Le métal est introduit dans le creuset du tube à distillation qu'on relie à la pompe à vide.

1° *Mesure du volume utile de l'appareil.* — Le volume utile de l'appareil comprend le tube de porcelaine et le manomètre; il est donc limité aux robinets R et r_5 . Sa mesure est faite par le procédé indiqué (voir p. 97).

2° *Préparation de l'anhydride carbonique.* — Le gaz carbonique est préparé comme il a été vu; les robinets r_3 , r_4 et r_5 sont ensuite fermés et on attend plusieurs jours.

3° *Distillation ultime du baryum.* — Elle se fait entre temps suivant la méthode habituelle.

4° *Introduction du gaz dans le tube à baryum.* — Le robinet R étant fermé, on ouvre r_4 , r_5 et r_6 ; le gaz carbonique entre dans le tube à distillation; on lit la pression au manomètre. L'absorption est déjà de 4 mm. au bout de 5 minutes et reste assez rapide pendant la première heure pour décroître ensuite.

Données numériques et résultats.

Le tableau XIX donne la variation de la pression en fonction du temps.

TABLEAU XIX

*Action du gaz carbonique sur le baryum
exempt de tout contact avec l'air aux environs de 20° C.*

Poids de baryum employé : 4 g.

Volume de l'appareil (limité à la division 703 du manomètre) :
719 cm³.

	Temps	Pression en mm. de mercure
0.		689 à 22.5 C.
5 minutes		685
30 »		683
1 heure		682 { vitesse à cet instant : 3 mm. par heure
10 »		670 { vitesse moyenne : 0,5 mm. par heure
12 »		669
36 »		662
60 »		657
107 »		653
254 »		639
278 »		637
326 heures, soit environ 14 jours.		635
Au bout de 1 mois environ		622 à 21° C.

A partir de ce moment, la réaction est pratiquement arrêtée; les variations enregistrées ne correspondent plus qu'aux petites différences de température observées dans le laboratoire.

Au total, on a donc une diminution de pression de :

$$689 - 622 = 67 \text{ mm.}$$

c'est-à-dire environ 1/10 de la pression initiale.

La figure 29 donne la courbe de ces variations de la pression en fonction du temps construite à la même échelle que les figures 18 et 19.

Pour pouvoir donner plus de développement à la courbe nous avons, d'autre part, tracé le graphique de la figure 30 qui représente le même phénomène à une échelle différente, tant pour les ordonnées que pour les abscisses.

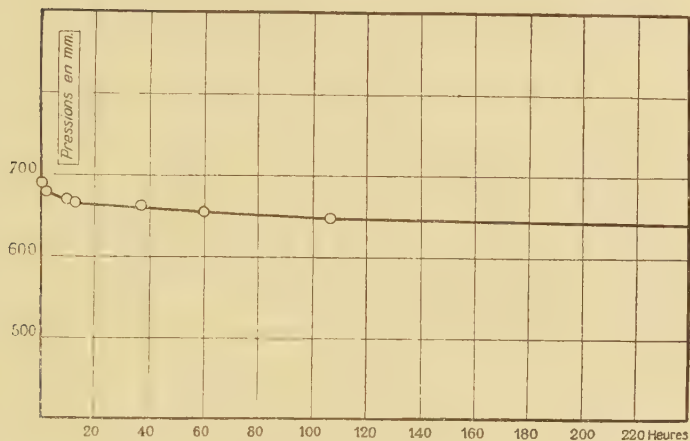


Fig. 29. — Action du gaz carbonique sur le baryum
aux environs de 20° C.

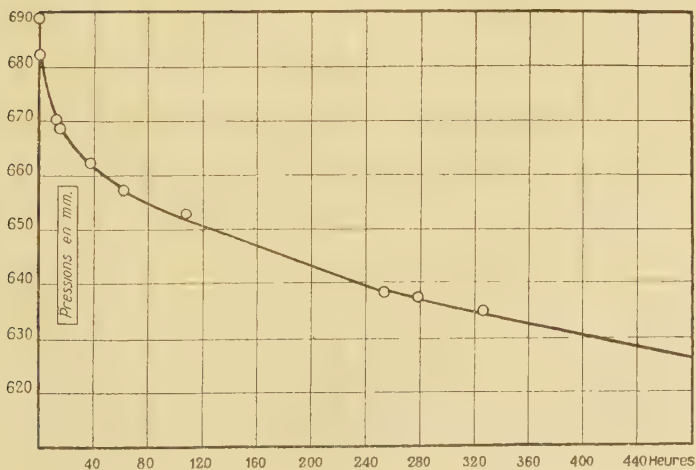


Fig. 30. — Action du gaz carbonique sur le baryum
aux environs de 20° C.

Calcul approximatif de la quantité de gaz carbonique absorbée par le baryum mis en œuvre.

1° *Volume de gaz carbonique initial* (ramené à 0° et 760 mm.).

Pression : 689 mm. à 22°5.

Volume	719 cm ³
Correction (suivant remarque p. 97)	+ 17
Volume corrigé	736 cm ³

soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V_0 = 736 \frac{689}{760} \frac{273}{295,5} = 616,4 \text{ cm}^3.$$

2° *Volume de gaz carbonique final* ramené à 0° et 760 mm.).

Pression : 622 mm. à 21° C.

Volume	719 cm ³
Correction	+ 15
Volume corrigé	734 cm ³

soit, à 0° C. et sous 760 mm. :

$$V_{\infty} = 734 \frac{622}{760} \frac{273}{294} = 557,8 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Volume absorbé} = 616,4 - 557,8 = 58,6 \text{ cm}^3.$$

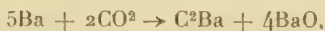
Calcul en poids.

Ce volume correspond à $\frac{44 \times 58,6}{22400} = 0,12 \text{ g.}$

Il y a donc environ 59 cm³, correspondant à 1 dg. de gaz carbonique, absorbés par 4 g. de baryum.

Discussion du résultat.

Il s'agit donc d'une réaction de surface. On peut admettre la relation :



Cette hypothèse semble justifiée, d'ailleurs : à l'ouverture du tube à baryum, nous avons trouvé un dépôt de métal superficiellement *noir* ; nous n'avons pu l'extraire complètement par suite de l'inflammation d'une partie du condensat.

Traité par l'eau et l'acide chlorhydrique, le distillat ne donne aucun dépôt de carbone libre mais dégage un gaz qui est de l'hydrogène souillé d'acétylène reconnaissable à un précipité très net d'acétylure de cuivre avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

Si la réaction supposée était totale, elle exigerait, pour 4 g. de baryum :

$$\frac{2 \times 22\,400 \times 4}{686,85} = 260,9 \text{ cm}^3 \text{ de CO}^2.$$

En réalité, 59 cm³ seulement sont absorbés ; par conséquent, ce volume correspond au quart du volume théorique pour une réaction totale. Ceci, dans les conditions de l'expérience : bien certainement, l'état physique du métal intervient dans cette action.

II. — Strontium.

L'expérience étant conduite de façon absolument identique à celle de l'essai relatif au baryum, nous transcrivons immédiatement les données numériques et les résultats.

Données numériques et résultats.

TABLEAU XX

Action du gaz carbonique sur le strontium exempt de tout contact avec l'air, aux environs de 20° C.

Poids de strontium employé : 3,88 g.

Volume de l'appareil (limité à la division 670,5 du manomètre) : 427 cm³.

Temps		Pression en mm. de mercure
0		608 mm. à 18° C.
15 minutes		605 » »
1 heure		605 » »
24 »		593 » »
48 » ou 2 jours.		589 » »
120 » ou 5 »		580 » »
144 » ou 6 »		577 » »
168 » ou 7 »		576 » »
216 » ou 9 »		575 » »
288 » ou 12 »		569 » »
312 » ou 13 »		568 » »
384 » ou 16 »		566 » »
792 » ou 33 »		551 » »
	35 »	550 » »
	46 »	544 » »
	60 »	537 » »
	68 »	530 » »
	90 »	518 » »
	100 »	514 » »
	116 »	507 mm. à 18°5
	139 »	501 mm. à 21° C.

L'essai, commencé le 3 mars, a été interrompu le 20 juillet, soit quatre mois et demi après environ. A cette époque, l'absorption n'était pas encore complètement arrêtée.

Sur le graphique de la figure 31, nous avons représenté

l'ensemble de la courbe ; nous avons dû utiliser l'échelle de la figure 14, vu la longue durée de l'expérience. Afin de rendre les résultats comparables avec ceux relatifs au baryum, nous avons adopté, dans la figure 32, les mêmes coordonnées

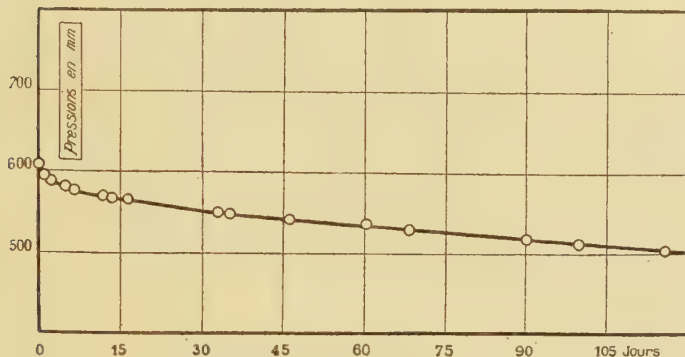


Fig. 31. — Action du gaz carbonique sur le strontium aux environs de 20° C.

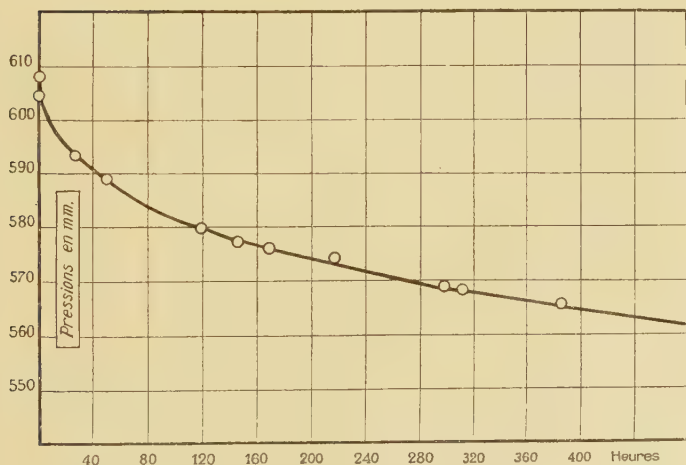


Fig. 32. — Action du gaz carbonique sur le strontium aux environs de 20° C.

3,88 g. de métal exigeraient pour une réaction totale :

$$\frac{2 \times 22\,400 \times 3,88}{438,15} = 396,5 \text{ cm}^3.$$

Nous avons vérifié que le condensat traité par l'eau dégage un gaz donnant avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité rouge ; nous avons pensé faire l'analyse quantitative d'une partie du métal carburé ; nous avons obtenu ainsi des chiffres relatifs à la teneur en carbure ; il est superflu de les donner car l'absorption de CO^2 varie avec l'état physique du condensat, par conséquent la prise d'essai pour l'analyse ne correspond pas à un échantillon moyen.

CONCLUSION

S'il est vrai que, dans la pratique courante, on peut conserver du baryum et du strontium dans une atmosphère de gaz carbonique sec, ainsi que l'a conseillé Guntz, il y a, cependant, attaque superficielle du métal par le gaz carbonique avec formation de carbure ; si l'on veut, pour des déterminations précises, opérer avec du métal tout à fait pur, il faut le laisser dans le vide ou le manipuler dans l'argon. Le baryum et le strontium restent alors indéfiniment d'un beau blanc brillant.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les principaux résultats de notre travail peuvent être ainsi résumés :

I

Nous avons pu obtenir du baryum au départ de son chlorure au moyen de la réaction :



Cette réaction se passe vers 1 400° C. Elle a l'avantage de nécessiter des matières premières de fabrication courante ; par contre, elle exige une température assez élevée ; d'autre part, le baryum est souillé de calcium.

II

Nous avons repris l'étude de la dissociation de l'hydrure de calcium par une méthode nouvelle destinée à empêcher la distillation du calcium dans les parties froides de l'appareil : cette méthode utilise la propriété du fer porté au rouge de laisser diffuser l'hydrogène, mais non la vapeur de calcium.

Avec cette méthode,

1° Nous avons montré que la tension observée est indépendante de la quantité de calcium en excès ;

2° Nous n'avons pas confirmé la formation intermédiaire d'un sous-hydrure tel que HCa ;

3° Nous avons établi la courbe de dissociation de l'hydrure de calcium. La courbe est une courbe normale de dissociation ; en portant, en abscisses, les températures absolues

et, en ordonnées, les logarithmes des pressions on trouve une droite ;

4° Nous avons calculé la chaleur de formation au moyen du théorème de Nernst et vérifié qu'elle est de l'ordre de grandeur de celle indiquée dans les tables thermochimiques.

III

Nos recherches sur l'action, à froid, de l'hydrogène sur les métaux alcalino-terreux et le lithium amènent aux conclusions suivantes :

1° Le baryum absorbe l'hydrogène, vers 20° C., quel que soit l'état sous lequel on l'emploie : métal compact, même ayant été exposé à l'air, ou métal très divisé et souillé de nitrure provenant de la décomposition explosive de l'azoture de baryum ;

2° Les autres métaux alcalino-terreux sont inactifs ou seulement actifs exceptionnellement dans ces conditions ⁽¹⁾, même si, en apparence, leur surface n'est pas altérée. Le lithium se comporte de la même façon.

Par contre, ces métaux passifs, distillés à nouveau et condensés sur un tube froid, puis exposés *in situ* à l'action de l'hydrogène, sont en quelque sorte « rajeunis » et deviennent très actifs. Avec le calcium et le strontium, nous avons constaté une absorption extrêmement vive et importante au début ;

3° Cette activité est due vraisemblablement au renouvellement de la surface qui avait subi l'action de l'atmosphère, mais aussi, elle est fonction de l'état physique de cette surface : un métal ténu est plus actif qu'un métal compact.

4° La vitesse d'absorption de l'hydrogène, généralement grande au début, diminue très rapidement et on n'arrive pas, en général, en tout cas dans un laps de temps raisonnable,

(1) Le strontium divisé provenant de la décomposition de l'azoture est actif.

à hydrogéner complètement le métal ; il doit se former une couche protectrice qui arrête l'action ultérieure du gaz ;

5° Alors que, jusqu'à présent, on n'admettait pas d'absorption certaine d'hydrogène par le calcium avant une température allant de 150° à 400° C. (très variable, d'ailleurs suivant les auteurs), nous avons pu montrer qu'il y a absorption manifeste à une température inférieure à — 80° C.

6° Nous avons construit un dispositif pour l'étude de la vitesse d'absorption de l'hydrogène par le calcium à température plus élevée

IV

Enfin, nous avons étudié l'action de certains gaz, à la température ordinaire, sur les métaux alcalino-terreux :

1° Le méthane, l'acétylène, l'oxyde de carbone, ne réagissent pas sur le baryum vers 20° C., dans les conditions où l'hydrogène réagit ; de là, une application possible : absorption sélective de l'hydrogène dans un mélange (1) ;

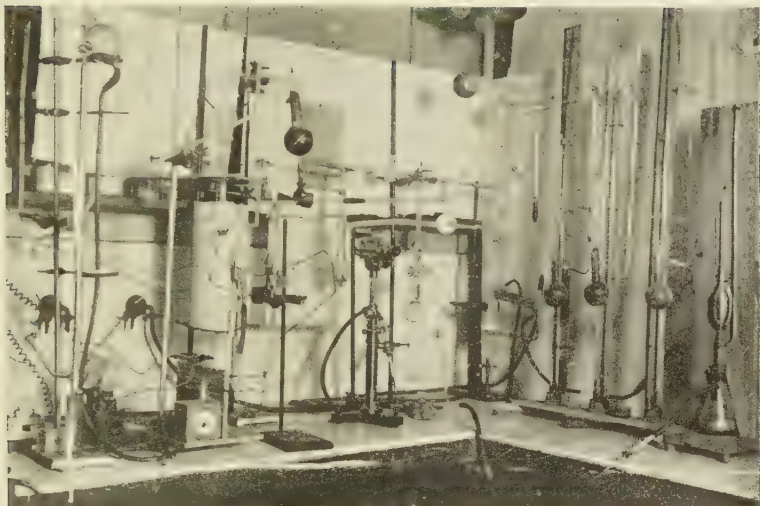
2° L'azote, au contact du calcium redistillé et exempt de tout contact avec l'air, est quelque peu absorbé vers 20° C., mais, c'est là une réaction qui s'arrête rapidement (réaction de surface) ;

3° Nous avons vérifié que le calcium ayant subi l'action superficielle de l'azote reste encore actif vis-à-vis de l'hydrogène. Ce n'est donc pas à la formation de nitrure — ou, au moins uniquement à cette formation — qu'il faut attribuer la passivité du calcium qui a subi le contact de l'atmosphère ;

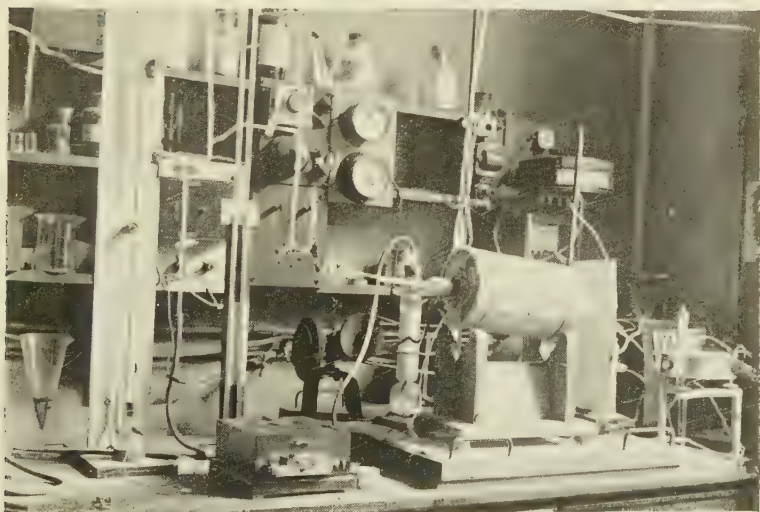
4° Nous avons reconnu que le baryum, fraîchement distillé et traité *in situ* par le gaz carbonique sec, est superficiellement attaqué avec formation de carbure. Pour des expériences très précises, il ne faut donc pas conserver le baryum dans le gaz carbonique mais dans le vide ou dans l'argon ;

5° Le strontium jouit de cette même propriété.

(1) Dans le cas particulier du baryum très divisé provenant de la décomposition explosive de l'azoture, la vérification n'a été faite que pour l'acétylène.



Préparation des métaux alcalino-terreux par décomposition explosive des azotures.



Ensemble de l'appareil à dissociation de l'hydruure de calcium.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Les nombres placés entre parenthèses dans le texte renvoient aux numéros de cet index.

Pour les principaux périodiques cités, nous avons adopté les abréviations suivantes ⁽¹⁾ :

ABRÉVIATIONS	TITRES EXACTS
<i>Accad. Lincei</i>	<i>Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei.</i>
<i>Ann. Chim.</i>	<i>Annales de Chimie.</i>
<i>Ann. Chim. Phys.</i> . .	<i>Annales de Chimie et de Physique.</i>
<i>Ann. Physik.</i>	<i>Annalen der Physik.</i>
<i>Ber.</i>	<i>Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.</i>
<i>Bull. Soc. Chim.</i> . .	<i>Bulletin de la Société Chimique de France.</i>
<i>C. R.</i>	<i>Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences.</i>
<i>Helv. Chim. Acta.</i> . .	<i>Helvetica Chimica Acta.</i>
<i>J. Am. Chem. Soc.</i> . .	<i>The Journal of the American Chemical Society.</i>
<i>J. Chim. phys.</i>	<i>Journal de Chimie Physique.</i>
<i>J. Phys.</i>	<i>Journal de Physique et le Radium.</i>
<i>J. prakt. Chem.</i> . . .	<i>Journal für praktische Chemie.</i>
<i>Met. Chem. Eng.</i> . . .	<i>Metallurgical and Chemical Engineering.</i>
<i>Monatsh.</i>	<i>Monatshefte für Chemie.</i>
<i>Phil. Mag.</i>	<i>Philosophical Magazine and Journal of Science.</i>
<i>Rev. Métal.</i>	<i>Revue de Métallurgie.</i>
<i>Z. angew. Chem.</i> . . .	<i>Zeitschrift für angewandte Chemie.</i>
<i>Z. anorg. Chem.</i> . . .	<i>Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.</i>
<i>Z. Elektrochemie.</i> . .	<i>Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.</i>
<i>Z. physik. Chem.</i> . . .	<i>Zeitschrift für physikalische Chemie.</i>

En outre, nous emploierons les abréviations :

édit. = éditeur ; p. = page ; réf. = référence ; sér. = série ;
t. = tome ; vol. = volume : (1894) = année 1894.

⁽¹⁾ Abréviations empruntées au récent *Traité de Chimie Minérale* de Pascal (voir index réf. (37).

PREMIÈRE PARTIE

- (1) (a) GUNTZ. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. X, p. 439 (1907).
 (b) GUNTZ et BASSETT junior. — *J. Chim. Phys.*, t. IV, p. 1 (1906).
- (2) (a) BOTOLFSSEN. — *Ann. Chim.*, sér. 9, t. XVIII, p. 8 (1922).
 (b) BOTOLFSSEN. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 4, p. 6 (1922).
 Contribution à l'étude du carbure de calcium.
- (3) (a) HACKSPILL et GRANDADAM. — *Ann. Chim.*, sér. 10, t. V, p. 217 (1926).
 (b) GRANDADAM. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 25, p. 6 (1925). Contribution à l'étude de quelques sels de potassium et de sodium.
- (4) RINCK. — *Thèse Paris*, sér. A, n°s 1360, 2225, p. 123 (1932).
 Equilibres à l'état fondu entre sels et métaux alcalins et alcalino-terreux
- (5) DÖHMER. — *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, n° 17, p. 556 (1928).
- (5 bis) NIKITINE. — *J. Phys.*, sér. 7, t. II, p. 213 (1931).
- (6) CHAUDRON et GARVIN. — *Bull. Soc. Chim.*, ser. 4, t. XXXIII, p. 255 (1923).
- (7) (a) RIBAUD. — *Bulletin de la Direction des Recherches et Inventions*, t. XXIX, p. 178 (mars 1922) et t. XL, p. 25 (janvier 1923).
 (b) RIBAUD. — Théorie du Four à induction à haute fréquence. *J. Phys.*, sér. 6, t. IV, n° 6, p. 185 (juin 1923).
 (c) RIBAUD. — Dans l'ouvrage de Lebeau : *Four électrique et Chimie*, Paris (1924). *Les Presses Universitaires de France*, édit., p. 330.
- (8) GUNTZ et BASSETT. — *Loc. cit.*, réf. (1).
- (9) VON ANTIGOROFF et FALK. — *Z. anorg. Chem.*, t. CLXXXVII, p. 405 (1930).
- (10) DAFERT et MICKLAUZ. — *Monatsh.*, t. XXXIV, p. 1686 (1913).
- (11) RINCK. — *Loc. cit.*, réf. (4), p. 91
- (12) PILLING. — *Journ. Inst. Metals*, t. XXV, p. 170 (1921);
 d'après Mellor. *A comprehensive Treatise on inorganic*

- and theoretical Chemistry, London (1922); Longmans, Green and Co, édit., vol. III, p. 632.
- RINCK. — *Loc. cit.*, réf. (4), p. 94.
- (13) (a) GUNTZ. — *C. R.* t. CXXXIII, p. 872 (1901).
 (b) *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. IV, p. 8 (1905).
- (14) GUNTZ. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. X, p. 437 (1907).
- (15) (a) GUNTZ. — *Loc. cit.*, réf. (14), p. 447.
 (b) GUNTZ. — *C. R.* t. CXLIII, p. 339 (1906).
- (16) GUNTZ. — *Loc. cit.*, réf. (14) pp. 439 et 447.
- (17) RINCK. — *Loc. cit.*, réf. (4), pp. 124 et 128.
- (18) HACKSPILL et GRANDADAM. — *Loc. cit.*, réf. (3).
- (19) PINCK. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 46 (1928). Action du fer, du nickel et de quelques autres éléments réducteurs sur les sels alcalins.
- (20) (a) HACKSPILL. — *C. R.*, t. CXLI, p. 106 (1905).
 (b) HACKSPILL. — *Recherches sur les métaux alcalins*, Gauthier-Villars, édit., Paris (1912), p. 13.
- (21) DE FORCRAND. — *C. R.* t. CLII, p. 28 (1911).
- (22) THOMSEN. — *J. prakt. Chem.*, t. XVI, p. 97 (1877).
- (23) (a) HACKSPILL et STÆHLING. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 532 (1914).
 (b) HACKSPILL et STÆHLING. — *Brevet Français*, nos 464-469 (1913).
- (24) Principaux travaux sur la dissociation de Ca^{2+} . MOISSAN.
C. R., t. CXXVI, p. 302 (1898).
 DE KAY-THOMPSON. — *Met. Chem. eng.*, t. VIII, p. 279 (1910).
 ERLWEIN, WARTH et BEUTNER. — *Z. Elektrochemie*, t. XVII, p. 177 (1911).
 BRINER et KUHNE. — *J. Chim. Phys.*, t. XII, p. 432 (1914).
 TIEDE et BIRNBRAUER. — *Z. anorg. Chem.*, t. LXXXVII, p. 163 (1914).
 RUFF et FÖRSTER. — *Z. anorg. Chem.*, t. CXXXI, p. 321 (1923).
 KRASE et YEE. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XLVI, p. 1358 (1924).
- (25) GIN et LELEUX. — *C. R.*, t. CXXVI, p. 749 (1898).
- (26) ROSE. — *Annalen der Physik und Chemie von Poggendorf*. Leipzig, t. LXXIV, p. 569 (1848); d'après Mellor. *Loc. cit.*, réf. (12), p. 698.
- (27) GUNTZ. — *Loc. cit.*, réf. (14), p. 446.
- (28) GUNTZ et GALLIOT. — *C. R.*, t. CLI, p. 813 (1910).

- (29) LAUFFENBURGER. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 98, p. 67 (1932). Contribution à l'étude de quelques phosphates et pyrophosphates alcalins.
- (30) (a) DENNIS et BROWNE. — *Z. anorg. Chem.*, t. XL, p. 94 (1904).
 (b) DENNIS et BROWNE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XX, p. 225 (1898).
- (31) CURTIUS et RISSOM. — *J. prakt. Chem.*, t. LVIII, p. 286 (1898).
- (32) (a) DENNIS et BENEDICT. — *Z. anorg. Chem.*, t. XVII, p. 18 (1898).
 (b) DENNIS et BENEDICT. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XX, p. 225 (1898).
- (33) DENNIS et ISHAM. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXIX, p. 25 (1907).
- (34) LAEW. — *Ber.*, t. XXIV, p. 2947 (1891).
- (35) GILL. — *Z. anorg. Chem.*, t. XVII, p. 25 (1898).
- (36) PETTIT. — *Z. anorg. Chem.*, t. XI, p. 98 (1904).
- (37) PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, Masson édit., Paris (1932), t. III, p. 333.
- (38) WÖHLER et MARTIN. — *Z. angew. Chem.*, t. XXX, p. 33 (1917).
- (39) CURTIUS et RISSOM. — *Loc. cit.*, réf. (31), p. 261.
- (40) TIEDE. — *Ber.*, t. XLIX, p. 1742 (1916).
- (41) HITCH. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XL, p. 1195 (1918).
- (42) ROTH et MULLER. — *Ber.*, t. LXII, p. 1188 (1929).
- (43) WÖHLER et MARTIN. — *Loc. cit.*, réf. (38).
- (44) GÜNTHER, ANDREEW et RINGBOM. — *Z. Elektrochemie*, t. XXXVI, n° 4, p. 211 (1930).
- (45) DEBRAY. — D'après Moissan. *Traité de Chimie Minérale*, Masson et Co, édit., Paris (1904), p. 45. La référence originale n'a pu être trouvée.

DEUXIÈME PARTIE

- (46) (a) MOISSAN. — *C. R.*, t. CXXVII, p. 29 (1898).
 (b) MOISSAN. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 7, t. XVIII, p. 311 (1899).
 (c) MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.*, sér. 3, t. XXI, p. 876 (1899).
- (47) GAUTIER. — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 1108 (1902).

- (48) (a) MOLDBENHAUER et ROLL-HANSEN. — *Z. anorg. Chem.*, t. LXXXII, p. 130 (1913).
- (b) ROLL-HANSEN. — *Thèse Darmstadt* (1912). Über die Zersetzung von Calciumverbindungen.
- (49) BRÖNSTED. — *Z. Elektrochemie*, t. XX, p. 81 (1914).
- (50) MARINO. — *Accad. Lincei*, sér. 5, t. XXIV-2, p. 145 (1915).
- (51) EPHRAÏM et MICHEL. — *Helv. Chim. acta*, t. IV, p. 907 (1921).
- (52) KRAUS et HURD. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XLV, p. 2559 (1923).
- (53) HÜTTIG et BRODKORB. — *Z. anorg. Chem.*, t. CLIII, p. 309 (1926).
- (54) (a) REMY-GENNETÉ. — *Bull. Soc. Chim.*, sér. 4, t. XLV, p. 699 (1929).
- (b) REMY-GENNETÉ. — *C. R.*, t. CLXXXIX, p. 579 (1929).
- (55) KASSNER et STEMPER. — *Z. anorg. Chem.*, t. CLXXXI, p. 83 (1929).
- CENTNERSZWER et ANDRUSSOW. — *Z. Physik. Chem.*, t. CXI, p. 79 (1924).
- (56) HURD et WALKER. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. LIII, p. 1682 (1931).
- (57) RINCK. — *Loc. cit.*, réf. (4), p. 94.
- (58) Brevet allemand des «Elektrochemische Werke, Bitterfeld». *D. R. P.*, 188 570 (1905).
- (59) ROLL-HANSEN. — *Thèse loc. cit.*, réf. (48-b), p. 23.
- (60) VILLARD. — *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 1033 (1904).
- (61) BERTHELOT. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. VI, p. 154 (1905).
- (62) SIEVERTS. — *Z. Physik. Chem.*, t. LX, p. 136 (1907).
- (63) BODENSTEIN et KRANENDIEK. — *Nernst-Festschrift*, p. 99 Knapp, édit., Halle (1912); d'après MELLOR. *Loc. cit.*, réf. (12), t. I, p. 305.
- (64) BOTOLFSSEN. — *Loc. cit.* (2-a), p. 40 et (2-b), p. 39.
- (65) SIEVERTS et KRUMBHAAR. — D'après MELLOR. *Loc. cit.*, (12), t. I, p. 305.
- (66) WILLIAMS et FERGUSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XLIV, p. 2160 (1922).
- (67) BOTOLFSSEN. — *Loc. cit.*, réf. (2-a), p. 30 et (2-b), p. 28.
- (68) (a) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. *C. R.* t. LVI, p. 977 (1863).
- (b) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. *C. R.*, t. LVII, p. 965 (1863).

- (c) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. — *C. R.*, t. LIX, p. 102 (1864).
- (69) (a) CAILLETET. — *C. R.*, t. LVIII, p. 327 et 1057 (1864).
 (b) CAILLETET. — *C. R.*, t. LX, p. 344 (1865).
 (c) CAILLETET. — *C. R.*, t. LXVI, p. 847 (1868).
- (70) GRAHAM. — *Phil. Mag.*, t. XXXVIII, p. 200 (1894).
- (71) (a) WINKELMANN. — *Ann. Phys.*, sér. 4, t. VI, p. 104 (1901).
 (b) WINKELMANN. — *Ann. Phys.*, t. VIII, p. 388 (1902).
 (c) WINKELMANN. — *Ann. Phys.*, t. XVI, p. 773 (1905).
 (d) WINKELMANN. — *Ann. Phys.*, t. XVII, p. 589 (1905).
 (e) WINKELMANN. — *Ann. Phys.*, t. XIX, p. 1045 (1906).
- (72) RICHARDSON. — *Phil. Mag.*, t. VI, pp. 7 et 148 (1906).
- (73) SIEVERTS. — *Z. Phys. Chem.*, t. LX, p. 192 (1907).
- (74) (a) LOMBARD. — *C. R.*, t. CLXXXIV, p. 1557 (1927).
 (b) LOMBARD. — *Rev. Metal.*, n° 26 (1929), pp. 343 et 519.
 (c) LOMBARD. — *Thèse Paris*, 1928.
- (75) (a) HACKSPILL et SCHWARZ. — *Ann. Chim.*, t. XIII, p. 14 (1930).
 (b) SCHWARZ. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 59 (1929), p. 10. Contribution à l'étude de la décarburation des fers carburés.
- (76) (a) SIEVERTS. — *Z. Phys. Chem.*, t. LXXVII, p. 596 (1911).
 (b) SIEVERTS et HAGEN. — *Z. Phys. Chem.*, t. CLV, p. 314 (1931).
- (77) KADLEC-FLECK. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 63, p. 30 (1929). Contribution à l'étude de quelques réactions de formation de la cyanamide calcique.
- (78) EPHRAÏM et MICHEL. — *Loc. cit.*, réf. (51), p. 911.
- (79) KASSNER et STEMPEL. — *Loc. cit.*, réf. (55), p. 90.
- (80) JAUBERT. — *C. R.*, t. CXLII, p. 788 (1906).
- (81) SIEVERTS. — *Z. Elektrochemie*, t. XXII, p. 17 (1916).
- (82) FRÉCHET et ROMANN. — *Représentation des Lois empiriques par des Formules approchées*. Librairie de l'Enseignement technique. Eyrolles, édit., Paris (1930), p. 61.
- (83) EASTMANN et RODEBUSH. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XL, p. 496 (1918).
- (84) GÜNTHER. — *Ann. Physik.*, sér. 4, t. LI, p. 828 (1917).
- (85) ZALESINSKI et ZULINSKI. — *Bulletin de l'Académie Polonaise*, sér. A, p. 479 (1928).
- (86) (a) GUNTZ et BASSETT junior. — *J. Chim. Phys.*, t. IV, p. 9 (1906).

- (b) GUNTZ et BASSETT junior. — *C. R.*, t. CXL, p. 863 (1905).
- (86 bis) KAMIENSKI. — *Bullet. Académie Polonaise*, A, (1926), p. 109 ; d'après les tables de Landolt-Börnstein, édit. 1931.
- (87) STEMPFEL. — *Thèse Strasbourg*, sér. U, n° 57, p. 49 (1929).
Contribution à l'étude de quelques hydroxydes métalliques.
- (88) GAUTIER. — *Loc. cit.*, réf. (47) p. 1110.
- (89) (a) GUNTZ. — *C. R.*, t. CXLI, p. 1240 (1905).
(b) GUNTZ. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. X, p. 438 (1907).
- (90) EPHRAÏM et MICHEL. — *Helv. Chim. Acta*, t. IV, p. 917 (1921).
- (91) (a) GUNTZ. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. IV, p. 16 (1905).
(b) GUNTZ. — *Ann. Chim. Phys.*, sér. 8, t. X, p. 439 (1907).

TROISIÈME PARTIE

- (92) MOISSAN. — *Loc. cit.*, réf. (46).
- (93) DAFERT et MICKLAUZ. — *Loc. cit.*, réf. (10), p. 1693.
- (94) VON LENGYEL. — *Mathemat. naturw. Ber. Ungarn*, t. XIV, p. 180 ; d'après *Chemisches Centralblatt*, p. 262 (1898-II).
- (95) SIEVERTS. — *Z. Elektrochemie*, t. XXII, p. 15 (1916).
- (96) HÜTTIG. — *Z. anorg. Chem.*, t. CXIV, p. 172 (1920).
- (97) WINKLER. — *Ber.*, t. XXIV, p. 1974 (1891).
- (98) KASSNER et STEMPER. — *Loc. cit.*, réf. (55).
- (99) EPHRAÏM et MICHEL. — *Loc. cit.*, réf. (51), p. 908.
- (100) HÜTTIG et BRODKORB. — *Loc. cit.*, réf. (53).
- (101) BRÖNSTED. — *Loc. cit.*, réf. (49).
- (102) WINKLER. — *Loc. cit.*, réf. (97), p. 1979.
- (103) GUNTZ. — *C. R.*, t. CXXXII, p. 964 (1901).
- (104) GAUTIER. — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 1109 (1902).
- (105) (a) GAUTIER. — *C. R.*, t. CXXXIII, p. 1007 (1901).
(b) GAUTIER. — *C. R.*, t. CXXXIV, p. 101 (1902).
- (106) (a) GUNTZ et RÆDERER. — *Bull. Soc. Chim.*, sér. 3, t. XXXV, p. 507 (1906).
(b) GUNTZ et RÆDERER. — *C. R.*, t. CXXXIII, p. 1210 (1901).
- (107) GLASCOCK. — *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXXII, p. 1229 (1910).

- (108) TROOST et HAUTEFEUILLE. — *C. R.*, t. LXXVIII, p. 811 (1874).
- (109) GUNTZ. — *C. R.*, t. CXXII, p. 244 (1896).
- (110) DAFERT et MICKLAUZ. — *Monatsh.*, t. XXXIII, p. 63 (1912).
- (111) MOISSAN. — *C. R.*, t. CXXXVI, p. 591 (1903).
- (112) EPHRAÏM et MICHEL. — *Helv. Chim. Acta*, t. IV, p. 902 (1920).
- (113) MOERS. — *Z. anorg. Chem.*, t. CXIII, p. 185 (1920).
- (114) VOGT. — *Éléments de Mathématiques Supérieures*, Vuibert et Nony, édit. Paris (1908) édition réduite, p. 218.
- (115) VON ANTROPOFF et GERMANN. — *Z. physik. Chem.*, t. CXXXVII, p. 209 (1928).
- (116) (a) RINCK. — *C. R.*, t. CXCII, p. 421 (1931).
(b) RINCK. — *Loc. cit.*, réf. (4), p. 102
- (117) FRANKENBURGER. — *Z. Elektrochemie*, t. XXXII, p. 481 (1926).
- (118) GUNTZ. — *C. R.*, t. CXXI, p. 945 (1895).
- (119) DAFERT et MICKLAUZ. — *Monatsh.*, t. XXXI, p. 985 (1910).
- (120) DESLANDRES. — *C. R.*, t. CXXI, p. 886 (1895).

QUATRIÈME PARTIE

- (121) GUNTZ et MENTREL. — *Bull. Soc. Chim.*, sér. 3, t. XXIX, p. 586 (1903).
- (122) GRÖGER. — *Z. anorg. Chem.*, t. XXVIII, p. 160 (1901).
- (123) MOISSAN. — *Bull. Soc. Chim.*, sér. 3, t. XXI, p. 881 (1899).
- (124) (a) SIEVERTS et BRANDT. — *Z. angew. Chem.*, t. XXIX, p. 402 (1916)
(b) BRANDT. — *Z. angew. Chem.*, t. XXVII, p. 424 (1916).
(c) BRANDT. — *Dissertation*, Leipzig (1915).
(d) SIEVERTS. — *Z. Elektrochemie*, t. XXII, p. 15 (1916).
- (125) KADLEC-FLECK. — *Loc. cit.*, réf. (77), p. 23.
- (126) RUFF et HARTMANN. — *Z. anorg. Chem.*, t. CXXI, p. 167 (1922).
- (127) VON ANTROPOFF et GERMANN. — *Loc. cit.*, réf. (115) et von ANTROPOFF et FALK. — *Z. anorg. Chem.*, t. CLXXXVII, p. 405 (1930).
- (128) FRANK et BODÉA. — *Z. angew. Chem.*, t. XLIV, p. 379 (1931).

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	I .

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des matières premières.

CHAPITRE PREMIER. — Dispositifs expérimentaux généraux utilisés pour la préparation des métaux alcalino-terreux et du lithium	5
CHAPITRE II. — Technique de la préparation des métaux alcalino-terreux et du lithium	18
CHAPITRE III. — Préparation des métaux alcalino-terreux et du lithium à l'état très divisé (par décomposition explosive des azotures correspondants).	29
CHAPITRE IV. — Dispositif expérimental pour la préparation d'hydrogène pur et sec.	34
APPENDICE. — Matières premières accessoires.	36

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la dissociation de l'hydrure de calcium.

CHAPITRE PREMIER. — Travaux antérieurs	37
CHAPITRE II. — Méthode expérimentale employée	45
CHAPITRE III. — Etude systématique de la dissociation.	57
CHAPITRE IV. — Discussion des résultats	79

TROISIÈME PARTIE

Contribution à l'étude de l'absorption de l'hydrogène par les métaux alcalino-terreux et le lithium. Action de l'hydrogène à froid sur ces métaux.

CHAPITRE PREMIER. — Travaux antérieurs	89
CHAPITRE II. — Action de l'hydrogène sur le baryum, à la température ordinaire	95
CHAPITRE III. — Action de l'hydrogène sur le calcium	104
CHAPITRE IV. — Action de l'hydrogène sur le strontium, à la température ordinaire	120
CHAPITRE V. — Action de l'hydrogène sur le lithium, à la température ordinaire	125
CHAPITRE VI. — Récapitulation des résultats précédents	129

QUATRIÈME PARTIE

Action, à la température ordinaire, de certains gaz sur les métaux alcalino-terreux.

CHAPITRE PREMIER. — Action, à la température ordinaire, de quelques hydrocarbures et de l'oxyde de carbone sur le baryum	132
CHAPITRE II. — Action, à la température ordinaire, de l'azote sur le calcium	140
Action de l'hydrogène sur du calcium préalablement soumis à une atmosphère d'azote	145
CHAPITRE III. — Action, à la température ordinaire, du gaz carbonique sur le baryum et le strontium	148
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	160
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	163

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'élément 87.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Janvier 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

